

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MARIUS BRIAND

INGÉNIEUR CHIMISTE L. C. N.

1^{re} THÈSE : Influence de la température sur les limites
d'inflammabilité de mélanges de vapeurs
combustibles avec l'air.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le **6 MARS 1935** 1935 devant la Commission d'examen :

MM. TRAVERS..... *Président;*

VAVON..... }
LAFFITTE..... } *Examineurs.*



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1934

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MARIUS BRIAND

INGÉNIEUR CHIMISTE I. C. N.

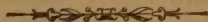
1^{re} THÈSE : Influence de la température sur les limites
d'inflammabilité de mélanges de vapeurs
combustibles avec l'air.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 1935 devant la Commission d'examen :

MM. TRAVERS..... *Président;*

VAVON }
LAFFITTE..... } *Examineurs.*



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1934

UNIVERSITÉ DE NANCY.

FACULTÉ DES SCIENCES.

MM.

Doyen..... CORNUBERT.

Assesseur..... GAIN.

Doyen honoraire.... PETIT.

Professeurs honoraires CARTAN, BLAISE, THOULET, GUYOT, GUNTZ,
GRIGNARD, DARMOIS (E.), GUTTON, PETIT,
CROZE.

Maîtres de conférences honoraires..... { FÉRÉE, DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

<i>Professeurs</i>	{	CUÉNOT.....	Zoologie.
		MAUDUIT.....	Électrotechnique.
		GAIN.....	Botanique.
		HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
		TRAVERS.....	Chimie industrielle.
		VAVON.....	Chimie organique.
		BOURION.....	Chimie phys. et électrochimie.
		LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
		N.....	Analyse supérieure.
		FALLOT.....	Géologie.
		CORNUBERT.....	Chimie.
		LONGCHAMRON.....	Minéralogie.
		COURTOT.....	Chimie appliquée à la teinture.
		MENTRE.....	Mécanique appliquée.
		BOUIN.....	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.....	Physique.		
JOLY.....	Géologie de Lorraine.		
CHEVALLIER.....	Physique.		
LAFFITTE.....	Chimie minérale.		

Maîtres de conférences..... { RAYBAUD..... Botanique.
DELSARTE..... Mathématiques appliquées.
POIROT..... Physique.
LAPORTE..... Physique.

Chargé de cours.... DUBREIL..... Analyse supérieure.

Secrétaire..... BERTRAND.



À LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

À MA MÈRE

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

À MONSIEUR PAUL LAFFITTE

PROFESSEUR À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

RESPECTUEUX HOMMAGE

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

SUR LES LIMITES D'INFLAMMABILITÉ

DE MÉLANGES DE VAPEURS COMBUSTIBLES AVEC L'AIR,

PAR M. MARIUS BRIAND.

Introduction

I. — Définitions et historique.

Considérons un mélange homogène formé d'un gaz combustible et d'air ou d'oxygène. Ce mélange étant pris à la température et à la pression ordinaires, dans une enceinte de nature et de dimensions déterminées, portons par un dispositif convenable (flamme, point chaud, étincelle électrique) un point de la masse gazeuse à une température au moins égale à la température d'inflammation du mélange considéré; selon la concentration en gaz combustible, le mélange sera le siège de l'un des phénomènes suivants :

a. Si la concentration en vapeur combustible est supérieure à une certaine valeur bien définie, il y aura inflammation et une flamme se propagera dans tout le mélange;

b. Si cette concentration est inférieure à cette valeur, on n'observera pas de propagation de flamme.

On définit ainsi une concentration limite en combustible, qui est la *limite inférieure d'inflammabilité*.

Si partant maintenant d'un mélange susceptible de donner la propagation totale de la flamme, on augmente progressivement la teneur en combustible, cette teneur passera également par une valeur limite, à partir de laquelle, bien qu'il y ait inflammation, on n'obtiendra plus de propagation de flamme. Cette concentration

limite correspond à la *limite supérieure d'inflammabilité*, caractérisée par un excès de carburant par rapport au comburant.

Entre les deux limites ainsi définies s'étend le domaine de combustion vive, avec flamme se propageant spontanément et sur une longueur indéfinie.

Il y a lieu de remarquer que ces deux grandeurs, mesurables en tant que concentrations gazeuses, ne sont numériquement définies, que dans des conditions bien déterminées. C'est ainsi qu'elles dépendent, non seulement de la température et de la pression du mélange, mais encore de la nature et de la forme du récipient ainsi que du sens de la propagation (propagation ascendante, descendante ou horizontale).

Si l'on considère la propagation de la flamme comme un phénomène purement thermique, on est conduit à admettre que pour qu'une flamme se propage dans un mélange combustible, elle doit avoir une température telle qu'elle puisse porter la tranche gazeuse voisine à une température à laquelle celle-ci puisse brûler; autrement dit, il faut que la chaleur cédée par la tranche brûlée à la tranche voisine soit telle que cette dernière puisse au moins être portée à sa température d'inflammation. Ce phénomène se reproduisant de proche en proche il y aura propagation de flamme à une vitesse bien déterminée, qui est fonction de la concentration du combustible dans le mélange.

De ces considérations il résulte que tout facteur susceptible de réduire l'énergie calorifique libérée par la combustion d'une tranche gazeuse affectera, dans une certaine mesure, la valeur des limites. On obtiendra, en particulier pour la limite inférieure une valeur d'autant plus faible que les pertes de chaleur, dues aux échanges avec le milieu extérieur, seront plus réduites. Il y aura donc intérêt, dans la détermination des limites, à opérer dans des récipients pour lesquels le rapport de la surface rayonnante au volume sera le plus faible possible (dans le cas de tubes de verre, au-dessus de 5 centim. de diamètre l'influence de la section ne se fait plus sentir). On conçoit également que la nature même des parois aura également une influence non négligeable sur la valeur des limites. Si à une température quelconque, toutes choses égales par ailleurs, on fait varier, d'une façon continue entre les deux limites, la concentration en combustible d'un mélange, la chaleur dégagée par la combustion croît tout d'abord, passe par un maximum, puis décroît en tendant vers zéro. Il existe donc

deux mélanges de concentrations différentes possédant la même chaleur de combustion. Or toute élévation de la température du mélange se traduira par un apport de chaleur du milieu extérieur. Dans ces conditions, pour porter une tranche gazeuse à sa température d'inflammation, il faudra moins de calories. La propagation sera donc assurée dans un mélange de chaleur de combustion d'autant plus faible que l'écart entre la température initiale et la température considérée sera plus grand. De ces considérations il ressort que toute élévation de température aura pour effet d'élargir le domaine d'inflammation.

Les premières déterminations relatives à la variation des limites d'inflammabilité en fonction de la température ont été faites en 1890 par Bunte et Roskowski (1) et poursuivies par ce dernier (2) sur les mélanges de méthane, d'hydrogène, d'oxyde de carbone et de gaz d'éclairage avec l'air ou l'oxygène. L'intervalle de température étudié allait de 15° à 300° C. Ces auteurs utilisaient des récipients de section et de capacité très faible (35 cc.) et leurs résultats tendraient à montrer que dans beaucoup de cas les limites ne changent que faiblement quand la température augmente. Ce résultat est assez inattendu du point de vue théorique, il ne peut s'interpréter que par un changement de la composition du mélange initial, imputable à un chauffage préliminaire de trop longue durée. Cette cause d'erreur avait d'ailleurs été signalée antérieurement par Le Chatelier (3). Le mélange air-oxyde de carbone fit l'objet d'une étude de Le Chatelier et Boudouard (4). Leurs mesures, faites dans un tube, montrent que la variation de la température apporte un changement important dans les limites, sans qu'il soit possible néanmoins de dégager nettement la loi de variation.

Taffanel et Le Floch (5), ainsi que Mason et Wheeler (6), pour le mélange méthane-air, utilisent également des tubes. Les chercheurs anglais donnent quelques détails sur les dimensions des tubes utilisés (diamètre 20 millim., longueur 15 centim.). Le tube à combustion était placé à l'intérieur d'un four et on s'assurait de la propagation en laissant la flamme parcourir un tube extérieur, en liaison avec celui servant aux déterminations.

Burrel et Robertson (7), étudiant le même mélange, utilisent un eudiomètre, le contrôle de la propagation étant assuré ensuite

(1) Voir l'index bibliographique placé à la fin du mémoire.

par une analyse de gaz, après passage de l'étincelle. Leurs résultats s'accordent, en ce qui concerne la limite inférieure, avec ceux de Mason et Wheeler et ceux de Taffanel et Le Floch.

En 1922, dans une étude très soignée des mélanges ammoniac-air et ammoniac-oxygène, White (8) montrait que la loi de propagation de la flamme, en fonction de la température du mélange, est parfaitement linéaire. Le tube utilisé avait 5 centimètres de diamètre et la gamme de température étudiée allait de 18° à 450°. L'étude a porté sur les trois sens de propagation (horizontal, vertical ascendant et descendant).

Le travail plus récent de Berl et Fischer (9) porte sur un assez grand nombre de gaz et de vapeurs, mais les résultats obtenus ne paraissent pas extrêmement nets. Il ne semble pas qu'on puisse considérer ces déterminations, comme apportant des données très précises sur l'influence de la température sur les limites. Les récipients employés sont des pipettes de verre de section variant entre 18 et 27 millimètres; la longueur n'est pas indiquée, mais doit être faible, car les résultats obtenus avec une étincelle puissante diffèrent notablement de ceux obtenus avec une étincelle de puissance normale. Les auteurs donnent pour chaque température deux séries de valeurs : dans la première série, le mélange a séjourné une minute dans le tube à combustion avant son allumage; dans la seconde série, la durée de séjour était de deux minutes. L'ensemble des températures étudiées va de 20° à 300° C. C'est seulement pour l'hydrogène et le méthane, aux deux limites qu'il y a accord, grossier d'ailleurs, avec les déterminations des auteurs précédents. Si l'on considère maintenant les différences obtenues pour l'oxyde de carbone, l'éthylène et l'acétylène, on voit nettement que la combustion lente a joué un rôle prépondérant. D'autre part, dans les essais le contrôle de l'inflammation était assuré par une méthode trop délicate. Le tube à combustion était relié directement à un interféromètre de Haber et Lowe; toute modification dans la composition du mélange était signalée par un déplacement des franges. Or on conçoit facilement que dans le cas où il n'y a que combustion locale au voisinage des électrodes, la chaleur dégagée brutalement soit suffisante, surtout s'il s'agit de tubes de faible longueur, pour communiquer des déplacements importants à un tel dispositif de mesure.

En 1925, à l'occasion de nouvelles recherches sur les gaz combustibles, White (10) reprenait la méthode précédemment

employée par lui pour l'ammoniac. Mais afin d'éviter l'influence de la combustion lente, par séjour trop prolongé des gaz dans le tube à combustion, il emploie un tube de 25 millimètres de section, ce qui permet d'obtenir plus rapidement l'équilibre thermique. Le tube de 1 m. 50 de longueur est chauffé par un four électrique, dans lequel on a pratiqué des regards permettant de suivre les déplacements de la flamme. La température est constante à 10° près. Le mélange gazeux devant faire l'objet de l'étude est préparé dans un gazomètre à mercure. Des dispositions spéciales permettent de réduire à deux secondes seulement le temps qui s'écoule entre l'introduction du mélange et son allumage. Les perturbations, dues à la combustion lente, sont de ce fait réduites considérablement. L'intervalle de températures étudié va de 17° à 400° C.

Les résultats trouvés par cet auteur peuvent être considérés comme étant les plus précis. Pour la limite inférieure, tous les gaz étudiés (H^2 , CO, CH^4 , C^2H^4 et $n-C^5H^{12}$), à l'exception de CO, donnent des lignes droites pour les courbes des limites en fonction de la température, et même pour ce dernier l'écart avec la forme linéaire n'est pas considérable. A la limite supérieure, on peut faire des constatations analogues, si l'on excepte cependant l'éthylène et l'acétylène, pour lesquels la limite se met à croître rapidement à température élevée. Mason et Wheeler observent d'ailleurs un phénomène analogue dans le cas du méthane. Ils sont amenés à penser qu'à température élevée les résultats obtenus ne représentent pas exactement la limite supérieure de propagation de flamme dans le mélange méthane-air et suggèrent la possibilité de formation partielle d'oxyde de carbone et d'hydrogène; ces deux gaz ayant une limite supérieure d'inflammabilité très élevée. Mais des essais exécutés en vue de vérifier cette hypothèse ne leur ont pas permis de se prononcer définitivement.

Récemment Yannaquis (11) par une méthode différente, dérivée de celle de Boussu (12), a montré que les limites des vapeurs d'éthanol et de méthanol, ainsi que leur mélange à 50 p. 100 suivaient une loi sensiblement linéaire, tout au moins dans l'intervalle de température où l'oxydation lente ne se fait pas trop sentir.

Lorsque l'on considère les limites obtenues par les divers chercheurs on est frappé par la diversité des valeurs données pour un même corps à une même température. Ainsi entre 100° et 300°, pour l'hydrogène, la variation de la limite inférieure,

telle qu'elle ressort des travaux de Roskowski, est sensiblement nulle : la valeur de la limite est en effet 9,3 environ à 100°, 9,5 à 200° et 9,3 à 300°. Berl et Fisher indiquent une limite variant de 9,3 à 8,6 pour le même intervalle, alors que White obtient une variation de 8,8 à 7,1. Dans certains cas, en particulier pour le méthane, Roskowski note même un accroissement de la limite inférieure quand la température s'élève. Berl (*loc. cit.*) fait des constatations analogues au sujet de l'acétylène et de l'éthylène.

Ces divergences au point de vue de la forme générale des courbes s'expliquent assez bien depuis les récentes études de Prettre (13) sur l'oxydation lente des gaz et vapeurs combustibles. On voit l'importance qu'il faut attacher au rôle joué par ce phénomène dans toutes ces déterminations.

De tout cet exposé, il ressort qu'en ce qui concerne les gaz, les déterminations de White peuvent être considérées comme fondamentales. Pour les vapeurs, à part le travail de cet auteur sur le *n*-pentane et celui de Yannaquis sur les alcools méthylique et éthylique, on peut considérer qu'aucune étude d'ensemble n'a été poursuivie jusqu'ici.

D'autre part, M. l'Inspecteur général Dumanois, dans une conférence (14) faite au XI^e Congrès de Chimie industrielle « sur l'emploi de l'alcool comme carburant » montrait l'intérêt qu'il y aurait à connaître, du point de vue de la théorie des moteurs à explosion, les limites d'inflammabilité des divers carburants à des températures de l'ordre de celles réalisées dans le cylindre des moteurs au moment de l'allumage. Il donnait en particulier la courbe de la puissance d'un moteur à explosion en fonction du pourcentage *r*, de poids de combustible contenu dans un kilogramme de mélange carburé, le nombre de tours du moteur et l'ouverture du volet d'admission restant constants. « Le fonctionnement n'est possible qu'entre deux limites correspondant évidemment aux limites inférieure et supérieure d'inflammabilité i_1 et i_2 , pour la pression et la température régnant dans le cylindre au moment où se produit l'allumage. Nous remarquons immédiatement que la valeur *a* donnant la consommation spécifique minimum, correspondant sensiblement à la tangente menée de l'origine, est inférieure à la valeur *b*, correspondant à la puissance maximum à tangente horizontale (fig. 1).

Par ailleurs, l'expérience des moteurs, aussi bien que les résultats d'essais de laboratoire montrent que la puissance maxima, la pression maxima, la température maxima sont avec les carburants usuels, obtenues pour une richesse supérieure à celle c correspondant à la combustion théorique. Autrement dit, le point c est à gauche de b ; les concentrations supérieures à c sont relatives à des mélanges riches, celles inférieures sont relatives à des mélanges pauvres, pratiquement c et a sont très voisins, nous les supposons confondus. Supposons maintenant que nous fassions varier

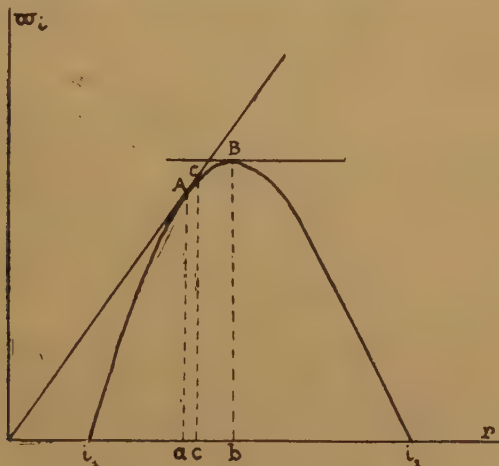


Fig. 1.

l'ouverture du volet d'admission, nous aurons des courbes semblables coupant l'axe des r aux points i_1 et i_2 , il en sera de même si l'on fait varier le nombre de tours.

Un peu plus loin, comparant le benzène, l'octane, l'alcool et l'essence, l'auteur est obligé de se contenter des valeurs des limites déterminées à la température ordinaire par Le Chatelier et Boudouard, alors qu'un calcul rigoureux exigerait la connaissance des limites à la température régnant dans le cylindre avant allumage.

C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant d'entreprendre pour divers carbures ou combustibles liquides des recherches systématiques afin de déterminer leurs limites d'inflammabilité en fonction de la température et de vérifier si la loi établie par

White pour les gaz était susceptible de généralisation et pouvait être étendue aux vapeurs.

Enfin nous nous sommes proposé de vérifier, à diverses températures, pour les mélanges de vapeurs combustibles, la loi d'additivité de Le Chatelier appliquée seulement jusqu'ici à la température ordinaire.

II. — Plan du mémoire.

Dans la première partie de ce travail, se trouvent rapportés les résultats de nos déterminations concernant les limites d'inflammabilité d'un certain nombre de carbures purs dans l'air.

On trouvera dans un premier chapitre la description de la méthode de mesure que nous avons choisie, ainsi que les raisons qui ont milité en faveur de ce choix.

Le chapitre suivant concerne la préparation des corps ayant fait l'objet de déterminations, à savoir : le benzène, le toluène, le cyclohexène, le cyclohexane, l'iso-pentane, les alcools méthylique, éthylique et propylique, l'acétone, ainsi que divers carbures provenant du pétrole.

Les chapitres suivants sont consacrés aux déterminations faites sur chacun de ces corps. Dans le cas de l'alcool éthylique, nous avons étudié l'influence de la vapeur d'eau sur les limites. Dans la seconde partie de ce mémoire, nous étudions à diverses températures les limites d'inflammabilité de mélanges de vapeurs combustibles.

Un certain nombre de mélanges binaires et ternaires ont fait l'objet de déterminations en vue de vérifier la loi de Le Chatelier relative aux mélanges de plusieurs gaz combustibles et d'air.

On trouvera dans un dernier chapitre un certain nombre de mesures concernant des essences de types différents.

Dans la conclusion, nous avons résumé les principaux résultats que nous avons obtenus au cours de ces recherches.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Nancy sous la direction de M. P. Laffitte, professeur à la Faculté, qui nous l'avait inspiré. Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre profonde gratitude pour les conseils et l'aide bienveillante qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de ces recherches.

Nous adressons tous nos remerciements à M. Travers, directeur de l'Institut chimique de Nancy, pour les facilités qu'il nous a procurées dans la réalisation de ce travail.

Nous remercions également M. Pineau, directeur de l'O. N. C. L., et M. Dumanois, directeur des services techniques de cet Office, pour l'attention qu'ils ont bien voulu prêter à notre travail et l'aide matérielle qui nous permet de réaliser au laboratoire l'installation expérimentale que nous avons utilisée.

Que le Comité des Industries chimiques de France veuille bien trouver ici l'expression de notre vive reconnaissance pour les subventions dont il nous a fait bénéficier.

PREMIÈRE PARTIE.

LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DE MÉLANGES D'UNE VAPEUR COMBUSTIBLE ET D'AIR INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODE ET APPAREIL.

L'étude que nous envisagions devant porter sur des corps liquides à la température ordinaire, nous ne pouvions songer à utiliser une technique analogue à celle qu'employait White pour les gaz. En effet, même avec le *n*-pentane (température normale d'ébullition : 36°₁ C.) il y a encore possibilité d'obtenir à la température ordinaire des mélanges de concentration déterminée, sans avoir à craindre les condensations tant sur les parois du gazomètre que dans les canalisations d'amenée du mélange. Il n'en est plus de même avec des corps comme le benzène ou le toluène, pour lesquels l'obtention pratique de mélanges de concentration bien définie est très délicate, surtout lorsqu'on travaille avec les mélanges à forte teneur en carbure, et voisins de la limite supérieure. Seule une méthode permettant la synthèse du mélange au sein même de l'enceinte chauffée servant à la combustion était susceptible de donner des résultats, tant à la limite inférieure qu'à la limite supérieure, sans avoir à craindre de tels inconvénients.

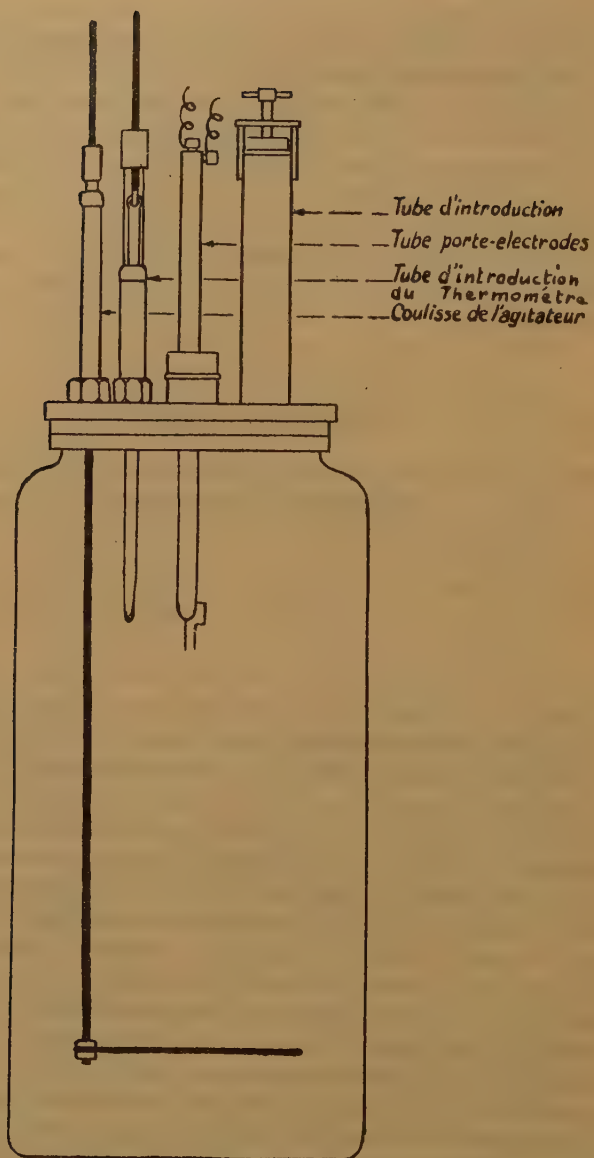


Fig. 2.

On peut reprocher à cette méthode la difficulté d'obtenir rapidement l'équilibre thermique. Il est évident qu'en introduisant une certaine quantité de liquide dans une enceinte chauffée, la fraction vaporisée la première risquera d'avoir subi une oxydation partielle avant que la fraction restante soit entièrement vaporisée. Il semble donc que les déterminations seront affectées d'une erreur due à la combustion lente. Aux températures relativement basses, cet inconvénient n'est pas à craindre. A température suffisamment élevée on pourra s'en affranchir dans certains cas, lorsque la vitesse de vaporisation sera suffisante pour l'emporter sur la vitesse d'oxydation. A la limite inférieure l'influence de la combustion lente sera faible étant donné les quantités réduites de combustible mises en jeu, mais il n'en sera plus de même à la limite supérieure.

Une telle méthode présente néanmoins un avantage indéniable, c'est de permettre aussi bien l'étude de corps purs que celle de mélanges complexes.

L'appareil que nous avons adopté (voir fig. 2) est celui qu'avait utilisé Yannaquis (*loc. cit.*) dans ses recherches relatives aux alcools. Il est conçu pour travailler en propagation descendante. Nous ne lui avons apporté que des modifications de détails que nous signalerons au cours de cet exposé.

Il se compose d'une bouteille à fond plat en verre Pyrex d'une capacité d'environ 2 l. 5 (cette capacité est connue exactement par un jaugeage). On s'est affranchi de l'influence due à la section, en prenant un diamètre assez fort, d'environ 9 centimètres. Au goulot de cette bouteille, se trouve mastiquée une bague filetée en laiton, sur laquelle vient se visser un couvercle portant fixés : un tube porte-électrodes d'allumage; un tube de laiton terminé par un tube de verre permettant l'introduction d'un thermomètre; un tube dans lequel coulisse à frottement doux la tige d'un agitateur à palettes; et enfin un quatrième tube à large ouverture et à paroi épaisse permettant l'introduction du liquide à vaporiser. L'étanchéité de la fermeture du couvercle est assurée par un joint en plomb. Les électrodes d'allumage sont des fils de platine de 1 millimètre de section; nous avons utilisé dans certain cas des électrodes de tungstène de même section. L'étincelle était donnée par une bobine d'induction au secondaire de laquelle se trouvait branché un condensateur.

Le primaire est alimenté sous 10 ampères. La température de l'intérieur de l'enceinte est donnée par un thermomètre aiguille fixé à l'extrémité d'une tige de laiton, le tout coulissant dans le tube porté par le couvercle; l'étanchéité est assurée par un morceau de tube de caoutchouc à vide. L'étanchéité entre la tige de l'agitateur et le tube dans lequel il coulisse est obtenue de la même façon. Le tube d'introduction porte une plaque d'obturation en laiton pourvue d'un joint de plomb, cette plaque est serrée contre l'ouverture par une clef à vis permettant une obturation rapide. Ce tube est lui-même chauffé électriquement par un enroulement métallique parcouru par un courant électrique, ceci afin d'éviter les condensations le long de ses parois lors d'un essai.

Le four vertical destiné au chauffage de cet appareil est conçu de la façon suivante. Un manchon de laiton fermé à sa partie inférieure et présentant une fenêtre latérale le long d'une génératrice reçoit la chambre de combustion. Ce manchon est introduit dans un four portant également une fenêtre; ces deux fenêtres amenées en regard permettent de voir l'intérieur du tube à combustion. La fenêtre du manchon a une largeur de 5 millimètres; celle du four 10 millimètres; cette dernière est fermée par deux lames de mica bien transparentes assurant une visibilité parfaite.

Le chauffage du four est assuré par une série de fils de nickel-chrome enroulés en forme de ressort à boudin et tendus dans des tubes de Pyrex le long des génératrices du four. Une telle disposition a l'avantage de permettre de pratiquer des fenêtres.

La température est maintenue constante à l'intérieur du four par une méthode différente de celle de Yannaquis. Comme dispositif de régularisation, nous utilisons des lampes à filament de fer dans l'hydrogène (15) branchées en série dans le circuit de chauffage. Par le jeu de trois rhéostats, on arrive à régler à la valeur désirée l'intensité du courant passant dans le four. Lorsque le régime du four est atteint on obtient une température constante à 3° près. Les deux extrémités du four sont soigneusement calorifugées par de l'amiant cardée; la température prise en différents points de l'intérieur du four n'accuse pas de différences supérieures à 4° même aux températures les plus élevées (300°).

Mode opératoire.

Pour déterminer la limite d'inflammabilité d'un carburant nous opérons de la façon suivante :

Le four étant réglé pour se maintenir à une température déterminée, à l'aide d'une micro-burette graduée en centièmes de centimètre cube, on fait couler dans une petite ampoule spéciale, un volume de liquide correspondant à la concentration gazeuse que l'on désire obtenir à la température de l'enceinte et à la pression du moment. Ceci implique également la connaissance de la température du liquide. L'ampoule est rebouchée rapidement, portée vers l'orifice du tube d'introduction; on débouche celui-ci, introduit l'ampoule préalablement ouverte et on referme rapidement.

Pour un opérateur expérimenté, il faut à peine trois secondes pour déboucher l'ampoule, l'introduire dans le tube et refermer. La durée de vaporisation est déterminée par quelques essais préalables. On agite vigoureusement pendant environ une minute, on desserre la plaque d'obturation et on fait passer l'étincelle en fermant le primaire du transformateur. On observe s'il y a propagation ou non. Si la flamme parcourt toute la longueur de la bouteille, nous admettons qu'il y a « inflammabilité », dans le cas contraire il n'y a qu'inflammation locale.

Il en résulte que le mélange limite s'intercalera entre deux mélanges de concentrations voisines, ayant donné l'un la propagation totale, l'autre seulement une inflammation locale. Nous prenons comme valeur de la limite, la moyenne des deux compositions.

Les gaz de combustion sont ensuite chassés par déplacement; on ferme l'appareil et on le laisse reprendre sa température d'équilibre, il est alors prêt pour un nouvel essai.

Yannaquis opérait avec des ampoules à bouchon rodé, au fond desquelles était soudée une tige de verre plein, ceci afin d'obliger l'ampoule à tomber sur le côté. Nous sommes arrivés à un résultat analogue en employant des ampoules semblables à des vases à tarer bien cylindriques de faible section (11 millim.). Nous prenions simplement la précaution de placer la palette de l'agitateur environ à mi-hauteur de la bouteille, de telle sorte que l'ampoule dans sa chute était obligée de la rencontrer, ce qui provoquait inévitablement l'expulsion du liquide et par suite sa vaporisation rapide.

Il y a lieu de remarquer qu'à température élevée, la durée d'agitation peut être réduite à une demi-minute, la vaporisation étant presque instantanée; on arrive ainsi à s'affranchir — partiellement sans doute — de l'influence de la combustion lente.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION DES CARBURANTS AYANT SERVI AUX DÉTERMINATIONS.

Dans tous nos essais, nous nous sommes attaché particulièrement à ne travailler que sur des corps aussi purs que possible. La plupart ont été obtenus par purification des produits commerciaux; mais dans certains cas, nous avons été contraints, afin d'obtenir un corps vraiment pur, d'en réaliser la synthèse.

Les combustibles ayant fait l'objet de mesures sont les suivants :

1° *Le benzène*. — Le benzène que nous avons utilisé a été reconnu exempt de thiophène par un essai à l'isatine. Après rectification sur le sodium, nous le conservions ensuite sur ce métal.

Les constantes de la fraction retenue étaient les suivantes

$$D_4^{20} = 0,8787 \quad E_{754} = 79^{\circ},7 - 80^{\circ},1.$$

2° *Le toluène*. — Le produit commercial vendu comme pur a été traité de la même façon que le benzène.

$$D_4^{20} = 0,8654 \quad E_{750} = 109^{\circ},6 - 110^{\circ},0.$$

3° *Le cyclohexane*. — Nous l'avons préparé à partir du mélange industriel vendu sous ce nom, provenant de l'hydrogénation catalytique du benzène. Nous l'avons soumis à l'action d'un mélange sulfo-nitrique (deux volumes SO_4H_2 concentré pour un de NO^3H fumant). La quantité du mélange d'acides ne doit pas être inférieure à la moitié du volume de carbure à traiter; ce n'est en effet que dans ce cas que les carbures aromatiques à éliminer passent à l'état de dérivés dinitrés, peu solubles dans le mélange de carbures. Après lavage à l'eau légèrement alcaline, décantation et séchage nous l'avons purifié par plusieurs distillations sur le sodium métallique. Une rectification finale conduit à l'obtention d'une fraction dont les constantes physiques sont les suivantes :

$$D_4^{20} = 0,7792 \quad E_{745} = 80^{\circ},2 - 80^{\circ},6.$$

4° *Le cyclohexène*. — Nous l'avons préparé par déshydratation du cyclohexanol commercial. Dans un ballon à fond rond, on introduit 7 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré pour 100 centimètres cubes de cyclohexanol, on ajoute de la pierre ponce et on chauffe le ballon surmonté d'une grande colonne de Vigreux. Le distillat est lavé au bicarbonate de sodium, séché sur le chlorure de calcium fondu, puis purifié par plusieurs tours de distillation en présence de sodium.

La densité et la température d'ébullition du carbure ainsi obtenu sont les suivantes :

$$D_4^{16} = 0,8141$$

$$E_{745} = 82^{\circ},3 - 82^{\circ},6.$$

5° *L'iso-pentane*. — Le bromure de l'alcool iso-amyle a été obtenu par la méthode de Fournier (16). Cet auteur prépare ses bromures par barbotage de l'acide bromhydrique gazeux dans l'alcool porté au bain d'huile à une température légèrement inférieure à son point d'ébullition, le gaz bromhydrique étant obtenu par action de brome sur le toluène. Pour des raisons économiques nous avons préparé notre acide bromhydrique par action du brome sur le benzène en présence de limaille de fer comme catalyseur. Nous obtenons ainsi un sous-produit, le bromobenzène, susceptible d'être utilisé pour d'autres synthèses. Le bromure d'iso-amyle, séché sur le sulfate de sodium anhydre était distillé; nous prenions la fraction 116°-118°. Ce bromure nous a servi à préparer le magnésien correspondant, qui décomposé par la glace nous a donné le carbure.

Le solvant utilisé dans la préparation du magnésien était l'oxyde de butyle ($E = 140^{\circ}$) ce qui nous permettait d'obtenir une excellente séparation à la distillation entre le carbure et le solvant. La préparation a porté sur 2,88 molécules de bromure (soit 435 gr. de bromure, 864 cc. d'oxyde de butyle, 72 gr. de magnésium). Nous avons obtenu 109 grammes d'iso-pentane brut que nous avons distillé sur le sodium; 5 centimètres cubes passaient avant 27°7.

$$D_4^{16} = 0,6395$$

$$E_{755} = 27^{\circ},7 - 27^{\circ},9.$$

6° *L'acétone*. — Le point de départ étant l'acétone commercial nous l'avons purifié par transformation en combinaison bisulfite. La combinaison est lavée, puis séchée. On régénère ensuite l'acétone par action d'une lessive de soude. Après distillation

on sèche sur le chlorure de calcium, puis on soumet à un fractionnement. La fraction recueillie distillait entre :

$$E_{750} = 55^{\circ},8 - 56^{\circ},0$$

et avait pour densité :

$$D_4^{16} = 0,7965.$$

7° *Les alcools.* — Le méthanol utilisé avait été déshydraté par distillation sur la baryte caustique :

$$D_4^{20} = 0,7920 \qquad E_{758} = 64^{\circ},4 - 64^{\circ},7.$$

L'éthanol étant de l'alcool absolu commercial, cet alcool ne contient pas d'eau comme le montre sa densité. Un essai avec de l'éther de pétrole saturé de vaseline ne donne d'ailleurs aucun louche.

$$D_4^{20} = 0,7898 \qquad E_{746} = 78^{\circ},0 - 78^{\circ},2.$$

Le propanol a été obtenu par rectification sur rognures de calcium de l'alcool propylique pur du commerce; nous n'avons retenu que la fraction suivante :

$$E_{755} = 97^{\circ},0 - 97^{\circ},3 \qquad D_4^{17} = 0,8065.$$

8° *Carbures normaux de série grasse.* — L'obtention de ces carbures à l'état pur est des plus délicates. Après avoir essayé la synthèse à partir des alcools correspondants, devant les faibles rendements obtenus nous avons tenté d'isoler ces carbures à partir des produits complexes vendus sous ce nom.

Ces produits, bien qu'ayant un intervalle de distillation voisin des carbures normaux purs, possèdent des densités beaucoup plus fortes, ce qui semblerait indiquer la présence d'une forte proportion de naphènes.

Après avoir essayé, sans succès, l'action de traitements répétés par l'acide sulfurique concentré (66° B.) et les solutions étendues de permanganate de potassium, nous nous sommes arrêtés au mode de traitement suivant :

Le carbure est traité successivement par de l'acide sulfurique concentré, afin d'éliminer les carbures non saturés, puis par un excès d'acide nitrique fumant, à froid. On se débarrasse ainsi à la fois des carbures benzéniques et des naphènes. On décante,

et l'on fait suivre d'un lavage par une lessive faible, puis d'un lavage à l'eau pure. On sèche sur chlorure de calcium fondu et on distille sur sodium. Les carbures ainsi obtenus avaient les constantes physiques suivantes :

Hexane. — $D_4^{20} = 0,6809$ au lieu de $0,6603$ pour le *n*-hexane pur; $E_{746} = 68^{\circ},3 - 68^{\circ},7$.

Heptane. — $D_4^{20} = 0,7104$ au lieu de $0,6815$; $E_{755} = 98^{\circ},3 - 98^{\circ},9$.

Octane. — $D_4^{20} = 0,7182$ alors que l'octane normal de synthèse a une densité de $D_4^{18} = 0,7042$. $E_{760} = 125^{\circ},5 - 126^{\circ},0$.

On voit que les densités trouvées pour les carbures sont encore nettement trop fortes, bien que le point d'ébullition soit celui du corps pur. Il faut donc admettre qu'une partie des cyclanes a résisté au traitement. Diverses tentatives en particulier le lavage par l'alcool benzylique employé par Pignot (17) ne nous ont pas permis de constater la moindre variation des densités précédentes.

CHAPITRE III.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES LIMITES D'UN MÉLANGE D'UNE VAPEUR COMBUSTIBLE ET D'AIR.

I. Limites d'inflammabilité de l'iso-pentane.

La détermination des limites de l'iso-pentane présentait un certain nombre de difficultés. En effet, étant donné le bas point d'ébullition de ce corps, il fallait s'affranchir des erreurs dues à une évaporation intempestive, pendant la mesure du volume de carbure utilisé pour chaque essai. Nous avons donc été amenés à la faire à une température voisine de 0°C .

Nous donnons dans le tableau I ci-dessous les résultats de nos déterminations. L_i et L_s désignent respectivement les limites inférieures et supérieures de l'iso-pentane (pourcentage volumétrique de carbure gazeux dans le mélange limite air-carbure).

TABLEAU I.

Limites d'inflammabilité de l'iso-pentane.

t° C.	L_i	L_s
100°	1,43	4,85
150°	1,32	4,95
200°	1,20	5,05
250°	1,10	5,25
275°	"	5,40

On trouvera dans le tableau I bis les mesures de White (10) relatives au pentane *normal*.

TABLEAU I bis.

Limites d'inflammabilité du n-pentane (White).

t° C.	L_i	L_s
100°	1,43	4,75
150°	1,39	4,90
200°	1,34	5,05
250°	1,30	"
300°	"	5,35

On remarquera certaines divergences entre ces résultats et les nôtres. Cette différence apparaît d'ailleurs encore plus nettement sur le graphique. L'iso-pentane à la limite inférieure présente une variation nettement linéaire mais les valeurs trouvées sont plus faibles que pour le pentane normal. Il est assez curieux de noter que, pour ces deux isomères, il y ait une différence aussi nette dans la valeur des limites; il se pourrait cependant que ce désaccord provienne de l'influence de la section du tube à combustion.

White employait effectivement des tubes de 2,5 centimètres de diamètre, alors que le nôtre avait 9 centimètres. Opérant avec un tube de forte section, il est normal que nous trouvions une zone de combustibilité plus étendue.

A la limite supérieure, la variation est également linéaire jusqu'à 200°. A partir de cette température, l'influence de la combus-

tion lente devient prépondérante; pour atteindre la limite il faut alors une concentration en combustible supérieure à celle qu'exigerait la loi linéaire. Ceci se traduit d'ailleurs sur le graphique par un changement de courbure très net. A température supé-

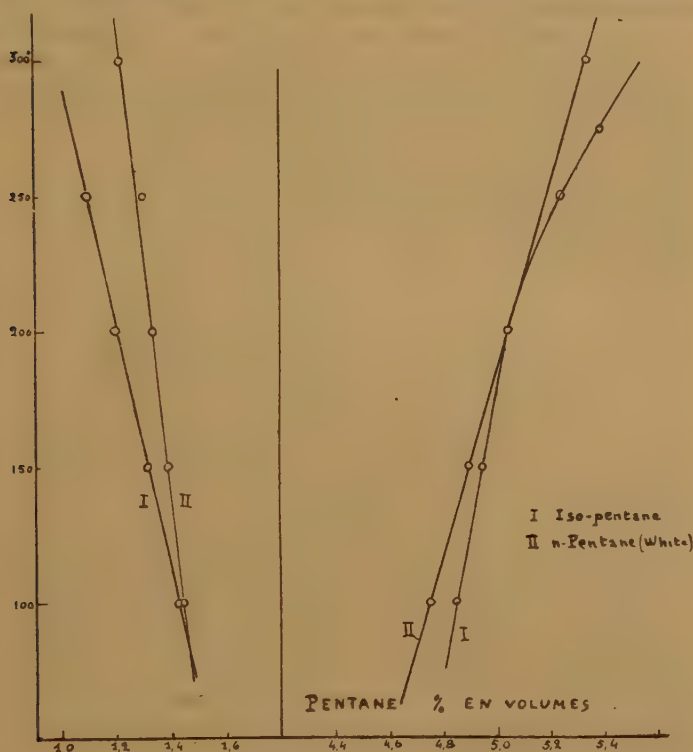


Fig. 3.

rieure à 275° , nous avons vainement essayé de faire une détermination, toute mesure s'avérant ici pratiquement impossible. En effet, pour éviter l'oxydation du mélange air-carbure, on est amené à opérer très rapidement; d'autre part les quantités de carbure mises en jeu sont assez grandes; si donc l'on opère rapidement, l'agitation n'est plus suffisante, le mélange n'est pas homogène et nous avons eu des combustions dont la brutalité était incompatible avec la bonne conservation de l'appareillage.

Par contre si l'on agite un temps suffisant, le mélange est fortement oxydé au moment où l'on tente de l'allumer et on ne peut obtenir l'inflammation. A l'ouverture de la bouteille on constate d'ailleurs une odeur caractéristique d'aldéhyde. Ces faits s'expliquent assez bien si l'on se reporte au travail de Prettre (13) sur l'oxydation lente lumineuse des mélanges de combustibles et d'air. Cet auteur a montré en particulier que pour l'iso-pentane à la concentration de 4,90 p. 100, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de celles que nous avons à la limite supérieure, la température d'oxydation lumineuse commençante était de 225°; la température de première inflammation étant de 250°.

Nous avons voulu vérifier dans notre cas ces phénomènes d'oxydation ce qui nous a amené à reprendre ces mesures à l'obscurité.

Avec une concentration de l'ordre de 5 p. 100 et à 275°, nous avons noté, environ 30 secondes après l'introduction de l'ampoule dans l'appareil, une lueur très faible au voisinage du fond de la bouteille et qui gagna très lentement le reste de la masse gazeuse. A 300° nous avons eu une flamme assez brillante qui prit naissance vers le milieu du tube et se propagea très rapidement. A l'ouverture nous avons remarqué un dégagement de vapeurs présentant une forte odeur d'aldéhyde. Il n'y a pas lieu de s'étonner que nous ne trouvions pas les mêmes températures que Prettre par suite du très grand volume de notre récipient. Si l'on considère la courbe donnée par White, il semble que la combustion lente ne se soit pas produite dans ses expériences, puisqu'on ne constate aucune inflexion de la courbe pour les températures supérieures à 200°; il est vrai que cet auteur opérait avec un appareillage permettant l'allumage deux secondes seulement après l'introduction du mélange dans l'enceinte chauffée.

Nous avons également noté la coloration présentée par la flamme au voisinage des deux limites.

Aux concentrations voisines de la limite inférieure, la flamme d'un bleu violacé est peu lumineuse, néanmoins les bords en sont très nets. L'intensité lumineuse diminue lorsque la température croît, ce qui est normal puisque nous avons affaire à des mélanges de moins en moins carburés. Dans tous les cas, le régime de la combustion n'a aucun caractère violent.

Au contraire, à la limite supérieure la combustion est assez brutale à condition toutefois que la concentration soit encore

suffisante pour assurer une propagation totale. A 250° et 275° elle revêt une violence telle que dans différents essais nous avons eu arrachement du dispositif de fermeture de la bouteille, le joint de ciment n'ayant pu résister à l'effort. La flamme correspondant à la limite supérieure est d'un jaune très lumineux et présente un volume important.

II. Limites d'inflammabilité des carbures paraffiniques normaux issus du pétrole.

Les carbures paraffiniques, préparés par la méthode indiquée au chapitre II précédent, ont fait l'objet des déterminations rapportées dans le tableau II suivant, dans lequel nous avons porté en regard de chaque température le rapport air/carburant en poids correspondant à la limite.

TABLEAU II.

Limites des carbures paraffiniques normaux.

t° C.	I. HEXANE.		II. HEPTANE.	III. OCTANE.
	$\bar{L}_1$	$\bar{L}_2$	$\bar{L}_1$	$\bar{L}_2$
100°	28,8	7,65	29,7	"
125°	"	"	"	30,2
150°	32,1	7,45	31,5	30,9
200°	34,5	7,20	33,5	32,9
250°	37,5	6,35	35,5	34,2

Étant donnée l'insuffisance du degré de pureté des carbures sur lesquels nous opérons, ainsi qu'il ressort de l'examen des densités, nous ne pouvions, en effet, songer à exprimer les limites de ces carbures en concentration gazeuse volumétrique de combustible dans le mélange, comme nous l'avions fait pour l'iso-pentane.

Nous ne donnons pas de valeurs concernant l'octane à 100°, la volatilité de ce corps étant trop faible à cette température pour obtenir rapidement un mélange homogène.

De l'examen du graphique, il ressort que pour l'intervalle de température étudié les trois carbures présentent une variation sensiblement linéaire du rapport air/carbure en poids correspondant à la limite inférieure.

Si l'on excepte l'intervalle compris entre 100° et 150° , on remarque que les carbures se classent d'après leur nombre d'atomes de carbone. A la limite supérieure, l'hexane présente une variation linéaire jusqu'à 200° ; la valeur trouvée pour la température de 250° montre nettement que la combustion lente a influé sur le résultat de la mesure. Si à cette température, on laisse les gaz séjourner trop longtemps dans l'enceinte, il devient

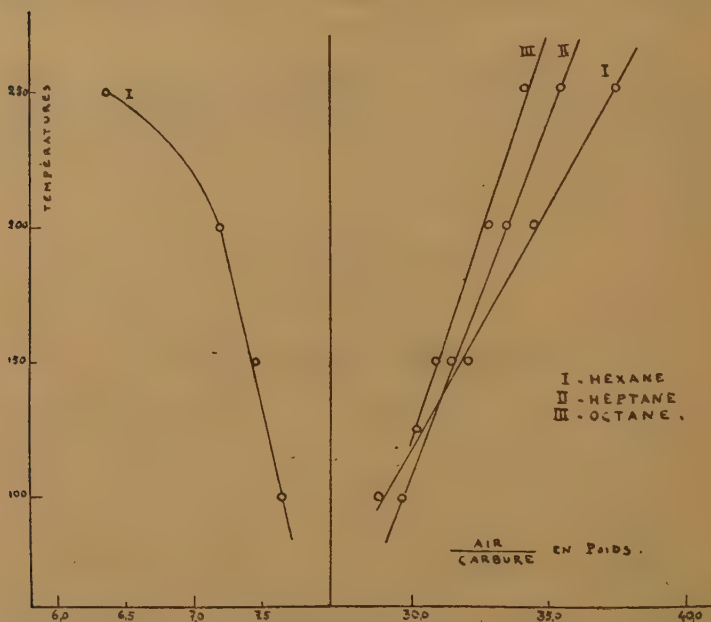


Fig. 4.

impossible, comme nous l'avons déjà constaté pour l'iso-pentane d'en provoquer l'allumage. A l'ouverture on constate la même odeur d'aldéhyde.

La coloration présentée par la flamme est sensiblement la même à la limite inférieure pour tous ces carbures saturés. La flamme d'un bleu assez foncé est peu éclairante. A 250° , pour l'heptane et l'octane nous avons remarqué que la flamme était semée de particules incandescentes, ce qui semblerait indiquer une décomposition partielle du mélange carburé à cette tempéra-

ture. La propagation ne revêt un caractère violent qu'au voisinage de 250°.

A la limite supérieure l'hexane donne une flamme jaune très éclairante. A 250° pour les mélanges donnant la propagation totale, la combustion est d'une violence telle que nous avons songé à remplacer le récipient de verre par une bouteille de cuivre de mêmes dimensions. Le long d'une génératrice de la partie cylindrique, nous avons pratiqué une fente de 1 centimètre de large sur 12 centimètres de long, dont l'obturation est assurée par une feuille de mica coulissant dans deux glissières rapportées de chaque côté de cette fente. Cette feuille de mica est scellée par un mastic silicaté; l'étanchéité ainsi obtenue est très satisfaisante.

Les limites inférieures de l'hexane mesurées dans ce tube sont tout à fait identiques à celles trouvées dans le tube de Pyrex; par contre à la limite supérieure nos résultats sont en désaccord à partir de 200°. Nous trouvons en effet une concentration limite qui décroît lorsque la température augmente. Il semble que cette anomalie puisse être attribuée à un effet catalytique des parois de cuivre de la bouteille. Le temps nous ayant manqué nous n'avons pu pousser plus avant cette étude.

III. Limites d'inflammabilité des carbures aromatiques.

Nous n'avons étudié que le benzène et le toluène. Voici rassemblés dans le tableau III les résultats relatifs à ces deux carbures. L_i et L_s désignent, comme d'habitude, respectivement les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité (pourcentage volumétrique de carbure gazeux dans le mélange air-carbure).

TABLEAU III.

Limites d'inflammabilité du benzène et du toluène.

t° C.	BENZÈNE.		TOLUÈNE.	
	L_i	L_s	L_i	L_s
100°	1,37	5,32	1,26	4,44
150°	1,26	5,41	1,17	4,50
200°	1,20	5,47	1,03	4,61
250°	1,13	5,58	0,92	4,57
300°	"	"	"	4,41

Les variations totales des limites inférieure et supérieure dans l'intervalle de température 100° - 250° sont respectivement pour le benzène 17,5 et 4,9 p. 100 et 27 et 3,0 p. 100 pour le toluène.

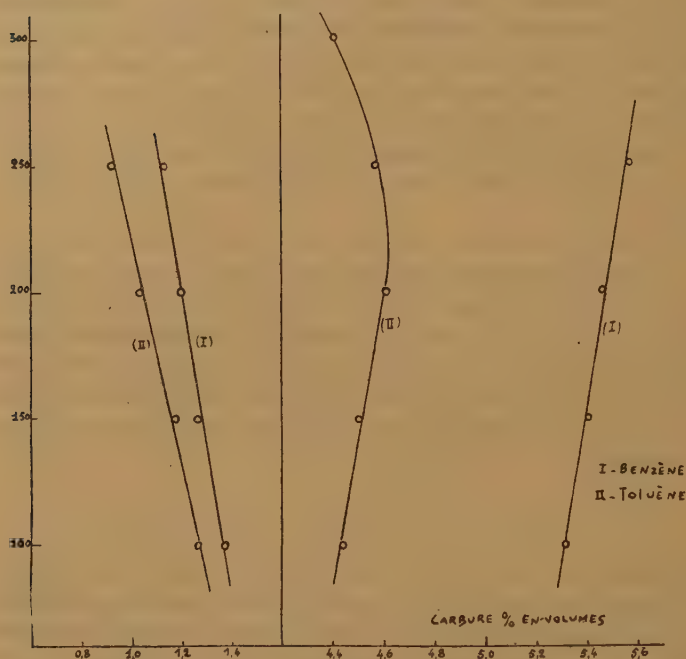


Fig. 5.

Les courbes traduisent graphiquement les résultats. On voit qu'à la limite inférieure les deux carbures suivent une loi linéaire.

A la limite supérieure le benzène obéit à la même règle. Il n'en est pas de même du toluène. Jusqu'à 200° la courbe représentative de la variation de la limite supérieure de ce dernier carburant est une droite, mais ensuite les valeurs trouvées pour 250° et 300° sont nettement inférieures à celles qu'exigerait une variation linéaire. Les concentrations limites au lieu de croître se mettent à décroître. Cette anomalie, qui est d'ailleurs la seule que nous

ayons rencontrée au cours de nos recherches, ne peut s'expliquer que par la formation d'un produit d'oxydation qui donnerait avec le toluène non oxydé un mélange dont la limite supérieure serait inférieure à celle du toluène pur. A température supérieure à 200° on ne peut donc plus parler de limite supérieure vraie, le mélange présent n'étant plus le mélange initial.

Il y a lieu de rapprocher ces faits des mesures faites par Berl et Fischer (9); on constate en effet dans toutes leurs mesures, la généralité de ce phénomène de précombustion. Toutes leurs courbes présentent un étranglement de la zone de combustibilité, lorsque la température a dépassé une certaine valeur, température pour laquelle l'oxydation du corps étudié devient notable.

TABLEAU III *bis*.

Limites d'inflammabilité du benzène (Berl et Fischer).

° C.	L_i	L_s
100°	1,57	6,31
200°	1,58	6,36
300°	1,71	6,37

Dans le tableau III *bis* nous avons donné les déterminations relatives au benzène faites par ces auteurs, les gaz ayant séjourné une minute dans le tube à combustion. La valeur donnée à 100° pour la limite inférieure est nettement plus élevée que celle mesurée par nous; cette différence ne doit pas surprendre, étant donné que Berl et Fischer utilisent des pipettes de faible section pour lesquelles la limite dépend du diamètre comme l'a montré White (17). Au point de vue de la variation des limites leurs mesures sont nettement en désaccord avec les nôtres puisqu'ils indiquent un accroissement de la limite inférieure avec l'élévation de la température. Nous avons déjà eu, dans l'introduction, l'occasion d'en expliquer les raisons.

Signalons enfin que pour la limite inférieure nos valeurs s'alignent avec la limite déterminée par White à la température ordinaire; il trouve en effet une limite égale à 1,46 pour le benzène.

A la limite inférieure, le benzène et le toluène présentent une flamme de coloration bleutée, peu éclairante; la combustion sans

être violente est néanmoins rapide. Les flammes très fuligineuses obtenues à la limite supérieure sont d'un jaune orangé. La propagation de la flamme se fait ici sans brutalité.

IV. Limites du cyclohexane et du cyclohexène.

Dans le tableau IV se trouvent rapportés les résultats de nos mesures relatives à ces deux carbures cycliques. Les variations totales des limites inférieures et supérieures du cyclohexane et du cyclohexène sont respectivement de 18,1 et 14,7 p. 100, et de 21,3 et 8,1 p. 100 pour l'intervalle de température étudié.

TABLEAU IV.

Limites d'inflammabilité du cyclohexane et du cyclohexène.

t° C.	CYCLOHEXANE.		CYCLOHEXÈNE.	
	L_i	L_s	L_i	L_s
100°	1,16	4,34	1,22	4,81
150°	1,10	4,56	1,12	4,96
200°	1,01	4,77	1,03	5,06
250°	0,95	4,98	0,96	5,20

On voit que les valeurs trouvées pour la limite inférieure de ces deux carbures diffèrent assez peu et tendent à se confondre à température élevée. Ce résultat semble normal, ces deux corps ayant une structure semblable, à la double liaison près.

À la limite supérieure, la différence est un peu plus accentuée, le cyclohexane ayant une limite plus faible, mais ainsi qu'on peut s'en rendre compte sur le graphique, les deux courbes tendent l'une vers l'autre.

L'allure générale des courbes, tant à la limite inférieure qu'à la limite supérieure, est celle de fonctions linéaires de la température. Bien que Prettre (19) attribue au cyclohexane une température d'oxydation lumineuse commençante de 235° pour des concentrations en carbure de l'ordre de grandeur de celles que nous obtenons à la limite supérieure, nous n'avons constaté dans nos déterminations aucune influence sensible de cette oxydation; c'est d'ailleurs ce qui se dégage nettement de l'examen de la courbe des limites supérieures. Pour le cyclohexène le même

auteur indique 255° ; il n'y a donc rien d'étonnant à ce que nos résultats n'aient pas été affectés par la combustion lente.

Signalons également qu'à la température ordinaire Tanaka et Nagai (20) donnent pour le cyclohexane une valeur de la limite inférieure égale à 1,31 et qui s'aligne parfaitement avec la droite que nous avons tracée.

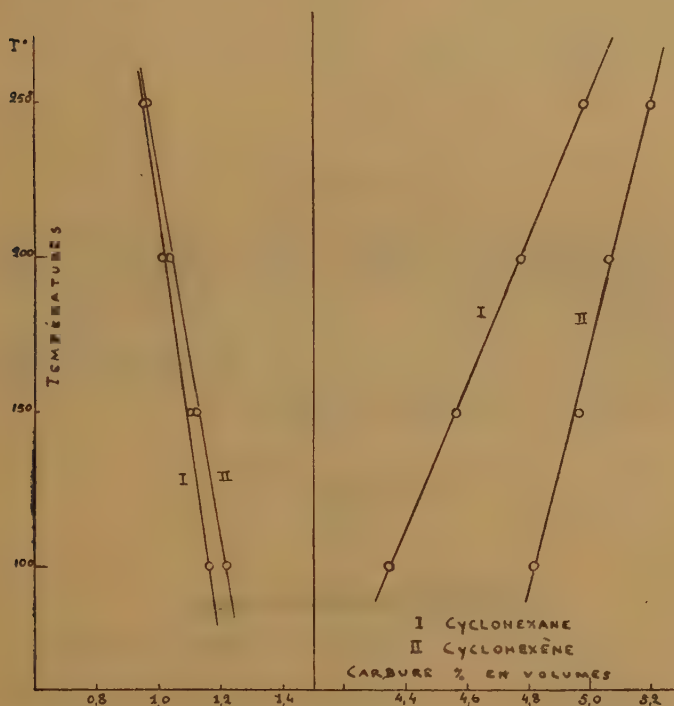


Fig. 6.

A notre connaissance, aucune détermination n'avait été faite jusqu'alors sur les limites du cyclohexène.

La coloration de flamme présentée par le cyclohexane est à la limite inférieure comparable à celle de l'hexane. La flamme d'un bleu légèrement rosé voit sa coloration s'assombrir lorsque la température croît; en particulier à 250° , la flamme est d'un bleu très sombre et sa propagation se fait avec une certaine violence.

A la limite supérieure nous obtenons une flamme très éclairante, d'un jaune assez clair, non fuligineuse.

La combustion des mélanges donnant la propagation totale est ici très violente surtout à 200° et 250°.

Pour le cyclohexène au voisinage de la limite inférieure, la flamme d'ailleurs peu éclairante, est d'un bleu sombre. Avec les concentrations élevées en combustible correspondant à la limite supérieure, on observe une coloration un peu rougeâtre de la flamme. Nous avons également noté ici des combustions très violentes, surtout à température élevée.

V. Les alcools.

Comme nous avions l'intention d'étudier par la suite l'influence de la température sur les limites d'inflammabilité de mélanges de carburants à base d'alcool, nous avons repris les déterminations de Yannaquis relatives aux alcools éthylique et méthylique, et nous les avons fait suivre d'une étude sur l'alcool propylique. Nos déterminations n'ont porté que sur la limite inférieure; voici nos résultats résumés dans le tableau V.

TABLEAU V.

Limites d'inflammabilité des alcools.

° C.	MÉTHANOL.	ÉTHANOL.	PROPANOL.
	<i>L_i</i>	<i>L_i</i>	<i>L_i</i>
100°.....	6,65	3,55	2,45
150°.....	6,15	3,15	2,20
200°.....	5,80	3,00	2,05
225°.....	"	2,90	"
250°.....	5,45	2,75	1,75

La variation totale des limites dans l'intervalle de température étudié est respectivement de 18,1 p. 100 pour le méthanol, 22,5 p. 100 pour l'éthanol et 28,5 p. 100 pour le propanol.

Dans le tableau V *bis*, on trouvera les résultats des mesures de Yannaquis.

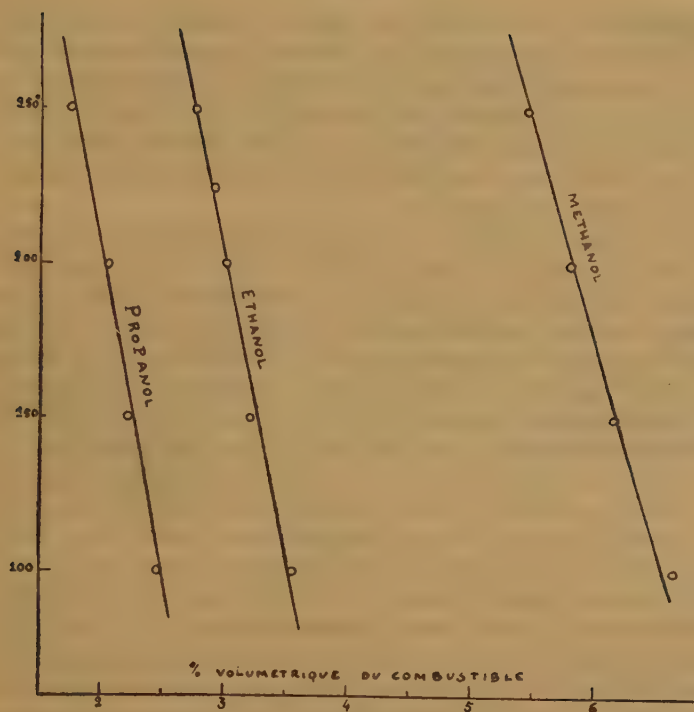


Fig.7.

TABLEAU V bis.

Limites inférieures d'inflammabilité des alcools (Yannakis).

° C.	MÉTHANOL.	ÉTHANOL.
100°	7,5	3,50
150°	6,6	3,15
200°	6,2	3,00
225°	"	2,75
250°	5,9	3,05

Pour le méthanol, nos résultats sont différents de ceux donnés par cet auteur et nous ne nous expliquons que difficilement ce désaccord, étant donné, d'une part, que les alcools employés étaient

également purs et, d'autre part, que les mesures ont été faites avec le même appareil. Si l'on considère les déterminations faites à la température ordinaire par d'autres expérimentateurs, on trouve pour la propagation descendante des valeurs oscillant entre 6,80 d'après Wheeler (21) et 7,45 d'après White (18), or ces valeurs semblent mieux cadrer avec nos déterminations qu'avec celles de Yannaquis.

Pour l'alcool éthylique, il y a accord entre nos déterminations et celles de cet auteur jusqu'à 225°, mais à 250° il trouve pour la limite une valeur un peu élevée; la concentration limite croît au lieu de diminuer avec l'augmentation de la température. Ce désaccord ne peut être imputable qu'à la combustion préliminaire. L'auteur signale d'ailleurs le manque de stabilité de l'éthanol.

Berl et Fischer (9) avaient également étudié l'alcool éthylique, mais bien qu'opérant avec des tubes de section très faible, ils trouvent des valeurs encore plus faibles que les nôtres. En effet à 100° et 200° ils donnent respectivement 2,68 et 2,47 pour la limite inférieure; la valeur trouvée à la température ordinaire étant de 3,01. Ces résultats nous paraissent erronés; en effet de l'examen des limites déterminées à la température ordinaire par divers auteurs (voir à ce sujet Coward et Jones, U. S. Bureau of Mines, *Bulletin* n° 279, 1931), il résulte que la valeur de la limite peut osciller entre 3,70 et 4,50 selon les conditions expérimentales, et encore pour la valeur la plus faible s'agit-il de mesures faites dans un tube de section assez forte (6 centim. 2). L'obtention d'aussi faibles valeurs par les auteurs allemands peut d'ailleurs s'expliquer car ils devaient utiliser des tubes de trop faible longueur pour que l'on puisse considérer leurs déterminations comme relatives à des limites de propagation de flamme. Cette hypothèse trouve d'autre part sa confirmation dans le fait que ces auteurs mesurent des limites inférieures encore plus faibles en augmentant simplement l'énergie de l'étincelle d'allumage.

Le *propanol* n'avait pas encore fait l'objet de déterminations à diverses températures. Les valeurs que nous donnons pour cet alcool montrent que ce dernier rentre dans la règle générale, la variation de la limite est ici encore nettement linéaire.

Bien que la vapeur de l'alcool propylique soit plus oxydable que celle des deux alcools inférieurs, nous n'avons pas constaté, tant à 200° qu'à 250°, l'influence de la précombustion.

Nous noterons enfin que Le Chatelier et Boudouard (22)

indiquent une valeur de 2,55 pour la limite inférieure de l'alcool propylique, valeur un peu inférieure à celle obtenue par extrapolation à partir de la courbe tracée sur le graphique.

Pour les trois alcools étudiés la coloration des flammes à la limite inférieure est d'un bleu sombre, le propanol donnant d'ailleurs la combustion la moins lumineuse.

VI. Limites d'inflammabilité de l'acétone.

L'acétone avait déjà fait l'objet de quelques déterminations de Berl et Fischer (*loc. cit.*), mais étant données les divergences notées dans les travaux de ces auteurs, nous avons jugé bon de reprendre ces mesures en les complétant.

Nos déterminations ont porté à la fois sur la limite inférieure et la limite supérieure. On trouvera dans le tableau VI les résultats de nos mesures.

TABLEAU VI.

Limites d'inflammabilité de l'acétone.

t° C.	L _i	L _s
100°	2,78	8,70
150°	2,61	8,95
200°	2,50	9,25
250°	2,33	9,75
300°	„	„

Dans l'intervalle de températures étudié, la variation totale des limites est de 16,2 p. 100 pour la limite inférieure et de 12,1 p. 100 pour la limite supérieure.

Le graphique (fig. 8) montre nettement que la variation est sensiblement linéaire pour la limite inférieure. La limite supérieure présente également ce caractère entre 100° et 200°, mais à température plus élevée, les phénomènes de combustion lente interviennent d'une façon prépondérante; en effet à 250°, nous trouvons une valeur beaucoup plus élevée que ne l'exigerait une loi linéaire.

Nos déterminations s'accordent assez bien avec les mesures de White (18) relatives à la température ordinaire. Cet auteur,

pour un tube de 5 centimètres de diamètre et en propagation descendante, trouve une valeur de la limite inférieure égale à 2,96; la limite supérieure étant de 8,40; ces valeurs sont très voisines de celles obtenues par extrapolation à partir de la courbe que nous donnons ci-dessous.

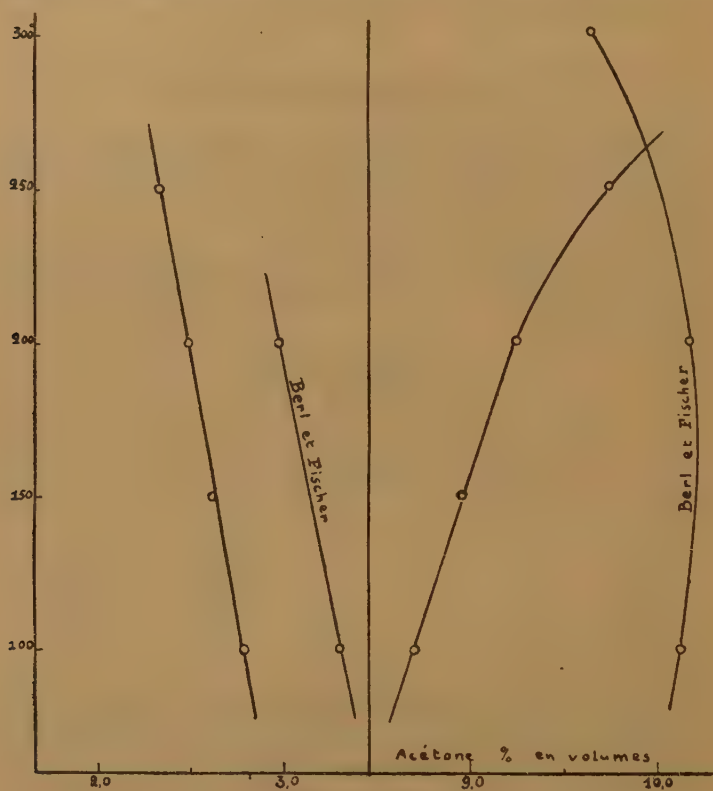


Fig. 8.

D'autre part, Jones et Klick (23) ont déterminé la limite inférieure de l'acétone pour la température de 125°, dans un tube de 5 centimètres de diamètre; ils trouvent 2,92. Cette concentration limite, sensiblement plus élevée que celle qu'on peut déduire du graphique, nous paraît d'autant plus forte que la mesure a été faite en propagation ascendante, sens de propagation pour lequel la limite inférieure a la valeur la plus faible.

Dans le tableau VI *bis*, nous avons fait figurer les déterminations de Berl et Fischer.

TABLEAU VI *bis*.

Limites d'inflammabilité de l'acétone (Berl et Fischer).

t° C.	L _l	L _h
100°.....	3,30	10,13
200°.....	2,98	10,18
300°.....	//	9,65

Ici encore les résultats de ces auteurs diffèrent notablement des nôtres; la variation de leurs limites n'a un caractère linéaire que pour la limite inférieure seulement. A la limite supérieure la concentration limite décroît lorsque la température s'élève, la zone de combustibilité diminue donc au lieu de s'élargir.

Au voisinage de la limite inférieure, l'acétone présente une flamme d'une teinte légèrement rosée; la combustion se fait d'autre part sans violence. A la limite supérieure, la combustion ne revêt aucun caractère brutal. Quant à la flamme elle est d'un beau jaune orangé.

CHAPITRE IV.

VII. *Influence de la vapeur d'eau sur les limites d'inflammabilité de l'alcool éthylique. Extinction des flammes.*

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de teneurs croissantes en eau sur les limites d'inflammabilité de l'alcool éthylique. Cette étude présentait un certain nombre de difficultés. En effet, il s'agissait d'une part de vaporiser une quantité d'eau importante (pouvant aller jusqu'à 1 centim. cube), ce qui impliquait une durée de vaporisation assez longue; et d'autre part de réduire au minimum la durée de séjour des gaz dans l'enceinte chauffée, afin d'éviter les pertes dues tant au manque d'étanchéité de l'appareil qu'à l'action de la combustion lente. C'est pourquoi, afin de concilier ces deux conditions apparemment contradictoires

nous avons opéré à 150°. Nous ne donnerons donc que l'isotherme relative à cette température.

A 150°, en effet, la combustion lente n'a pas une action suffisante pour amener des perturbations importantes dans les résultats; d'autre part, cette température est assez élevée pour que la durée de vaporisation ne dépasse pas deux minutes dans les cas les plus défavorables.

Voici le mode opératoire adopté dans ces déterminations. Nous employons deux micro-burettes, contenant respectivement l'une de l'eau distillée, l'autre de l'alcool éthylique absolu. Pour une concentration déterminée en alcool, nous cherchons quelle est la quantité d'eau qu'il faut ajouter pour obtenir l'extinction; le mélange des deux liquides se faisait naturellement dans la petite ampoule servant à chaque essai.

Dans le tableau suivant nous donnons les résultats de nos mesures. Dans la première colonne, nous avons porté la concentration gazeuse en alcool du mélange limite, exprimée en volumes pour cent du mélange alcool, eau, air. Une deuxième et une troisième colonnes donnent respectivement le pourcentage en volume de vapeur d'eau dans le mélange limite et la concentration correspondante en eau dans le mélange liquide alcool-eau.

TABLEAU VII.

*Influence de la vapeur d'eau sur les limites d'inflammabilité de l'éthanol.
Isotherme à 150°.*

ÉTHANOL. P. 100 dans le mélange limite.	VAPEUR D'EAU en volumes.	P. 100 D'EAU EN VOLUMES dans le mélange liquide eau-alcool.
3,15	0	0
3,50	17,0	63,0
4,10	33,5	78,5
4,90	41,0	80,5
"	"	"
7,55	36,5	68,5
8,90	26,0	53,0
9,95	15,0	33,0
11,80	0	0

Ces résultats sont traduits graphiquement sur les deux diagrammes ci-dessous (fig. 9 et 10). Le premier donne les limites de

l'alcool éthylique en fonction de la teneur en vapeur d'eau du mélange gazeux, et le deuxième ces mêmes limites en fonction de la teneur en eau de la solution alcoolique.

La courbe et l'axe des ordonnées délimitent une surface qui correspond à la zone de combustion vive. Tous les mélanges situés à l'intérieur de cette zone donnent lieu à la propagation totale. On remarquera que la partie des courbes correspondant

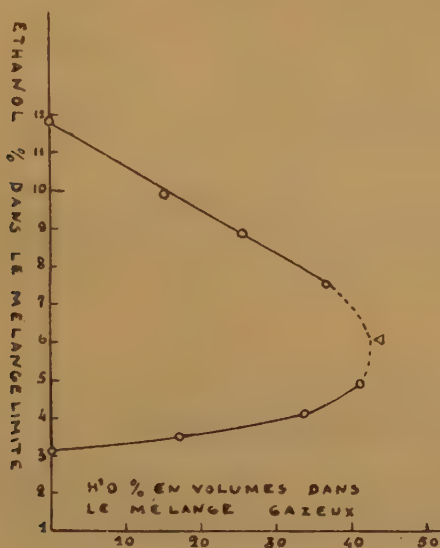


Fig. 9.

aux concentrations de 5,0 à 7,5 p. 100 en alcool a été tracée en traits ponctués; c'est qu'en effet pour cet intervalle nous avons rencontré un certain nombre de difficultés, soit que le mélange ne s'allume pas (l'étincelle ne passe plus à partir d'une certaine concentration en vapeur d'eau) soit qu'il y ait allumage, et alors le régime de combustion est tel que l'appareil ne peut résister. Après plusieurs essais malheureux nous avons dû abandonner ces mesures. Nous pouvons cependant affirmer que le mélange correspondant à la concentration 6,15 d'alcool et 43,5 d'eau ne s'enflamme pas, c'est pourquoi nous avons fait passer la courbe ponctuée à gauche de ce point.

On voit d'après le tableau VII qu'un mélange ayant une teneur en eau inférieure à 80,5 est encore inflammable. Louis (24) avait déjà montré au moyen d'un dispositif dérivé de celui de Boussu (12) qu'à 150° il était difficile d'enflammer un mélange aqueux d'alcool tenant 80 p. 100 d'eau; avec 85 p. 100 d'eau l'inflammation devient impossible.

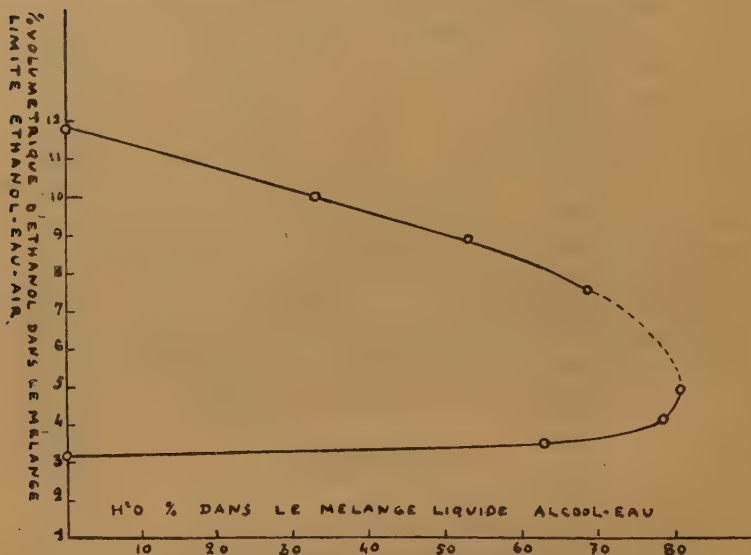


Fig. 19.

Si l'on considère les valeurs que nous trouvons à 150° comme exactes, il semble que les chiffres donnés par Louis soient un peu forts. Il se peut que dans les déterminations de cet auteur, étant donnée la température, il n'y ait eu que vaporisation partielle de l'eau, ce qui expliquerait ces concentrations peut-être un peu élevées.

DEUXIÈME PARTIE.

LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DE MÉLANGES DE PLUSIEURS VAPEURS ET D'AIR. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Introduction. — Loi de Le Chatelier.

On sait qu'un mélange de deux gaz combustibles et d'air possède une limite d'inflammabilité propre qui est fonction des concentrations partielles des deux gaz considérés.

Dès 1891, Le Chatelier (25) après diverses études sur les mélanges méthane-gaz d'éclairage et oxyde de carbone-hydrogène donnait de cette fonction l'expression simple suivante :

$$\frac{n_1}{N_1} + \frac{n_2}{N_2} = 1$$

où N_1 et N_2 sont les limites inférieures de chacun des constituants pris séparément, et n_1 et n_2 les pourcentages respectifs en volumes des deux gaz combustibles dans le mélange limite complexe qu'ils forment avec l'air.

Coward, Carpenter et Payman (26) montraient ensuite que cette formule pouvait être généralisée et étendue à un nombre quelconque de constituants :

$$\frac{n_1}{N_1} + \frac{n_2}{N_2} + \frac{n_3}{N_3} + \dots = 1$$

et pouvait même être appliquée à la limite supérieure. Ils montraient également qu'une transformation algébrique simple conduit à une formule permettant le calcul rapide des limites d'inflammabilité d'un mélange complexe :

$$L = \frac{100}{\frac{p_1}{N_1} + \frac{p_2}{N_2} + \frac{p_3}{N_3} + \dots}$$

formule dans laquelle L est la limite du mélange; $p_1, p_2, p_3 \dots$ les proportions de chaque gaz combustible présent dans le mélange

original, exempt d'air ou de gaz inerte de telle sorte que l'on ait $p_1 + p_2 + p_3 + \dots = 100$; $N_1, N_2, N_3, \dots$ les limites (inférieure ou supérieure) propres de chacun des constituants pris séparément.

La règle de Le Chatelier a été soumise à un grand nombre de vérifications par divers expérimentateurs. En général l'accord est bon, surtout à la limite inférieure.

A. G. White (27) a montré en particulier qu'à la température ordinaire les limites d'un mélange de deux gaz combustibles pouvaient être calculées avec une approximation suffisante, mais pour la propagation descendante seulement; pour la propagation ascendante, on trouve en effet des écarts importants en particulier à la limite supérieure avec les mélanges acétylène-méthane et acétylène-hydrogène.

En propagation descendante et à la limite supérieure, des écarts notables ont été également notés par White (*loc. cit.*) pour les mélanges méthane-hydrogène sulfuré avec l'air.

Un certain nombre de vérifications sur les limites inférieures de mélanges de vapeurs combustibles et d'air ont été faites en particulier par Boussu (12) sur les mélanges alcool éthylique-essence-air, par Tanaka, Nagai et Akiyama (28) sur les mélanges éthanol, éther éthylique et méthyl-cyclohexane. Dans presque tous les cas, on note un accord satisfaisant avec les valeurs calculées d'après la règle de Le Chatelier. Il semble néanmoins que les résultats de Boussu relatifs à l'alcool éthylique soient un peu élevés.

A part le travail de Yannaquis (11) sur les limites d'inflammabilité du mélange à volumes égaux des alcools éthylique et méthylique, aucune étude n'a été faite jusqu'ici en vue de vérifier si l'accord avec la loi de Le Chatelier se conservait à diverses températures. La méthode précédemment utilisée se prêtant bien à ce genre de déterminations, nous l'avons employée de nouveau à l'étude d'un certain nombre de mélanges de carbures et d'alcools. L'exposé de nos recherches fera donc l'objet de cette deuxième partie de notre travail.

CHAPITRE PREMIER.

LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DE MÉLANGES BINAIRES DE VAPEURS.

1. *Mélanges d'alcool éthylique et de cyclohexane.*

Notre étude a porté sur trois concentrations différentes de ces deux combustibles. Le mélange des deux liquides étant fait par addition des quantités voulues mesurées à la même température (18°).

Dans la détermination de la limite, le mode opératoire reste le même que pour un corps pur, la quantité désirée du mélange de carburant étant toujours mesurée à la microburette.

On trouvera dans les tableaux suivants les résultats de nos déterminations relatives à la limite inférieure. Dans chaque tableau nous avons porté en regard de chaque température : la limite trouvée expérimentalement L_m , la limite L_c telle qu'on peut la calculer à partir de la règle des mélanges et enfin l'écart à la règle E p. 100, c'est-à-dire l'expression :

$$E \text{ p. } 100 = \frac{L_m - L_c}{L_c} 100.$$

TABLEAU VIII.

Limites d'inflammabilité des mélanges éthanol-cyclohexane.

t° C.	Mélange I. { 100 cc. éthanol. 50 cc. cyclohexane.		E p. 100.
	L_m	L_c	
100°	2,55	2,47	+ 3,1
150°	2,30	2,25	+ 2,2
200°	2,20	2,12	+ 3,7
250°	2,05	1,93	+ 6,2

t° C.	Mélange II. { 50 cc. éthanol. 100 cc. cyclohexane.		E p. 100.
	L_m	L_c	
100°	1,80	1,70	+ 5,8
150°	1,60	1,59	+ 0,6
200°	1,50	1,47	+ 2,0
250°	1,35	1,38	- 2,1

Mélange III. $\left\{ \begin{array}{l} 50 \text{ cc. éthanol.} \\ 250 \text{ cc. cyclohexane.} \end{array} \right.$

° C.	L_m	L_c	Ep. 100.
100°	1,50	1,41	+ 6,3
150°	1,40	1,33	+ 5,2
200°	1,25	1,22	+ 2,4
250°	1,10	1,15	- 4,3

De l'examen du tableau VIII et de la figure 11 il ressort que l'accord avec la règle de Le Chatelier se maintient quelle que soit la température, l'écart n'atteignant pas 7 p. 100 dans le cas le plus défavorable.

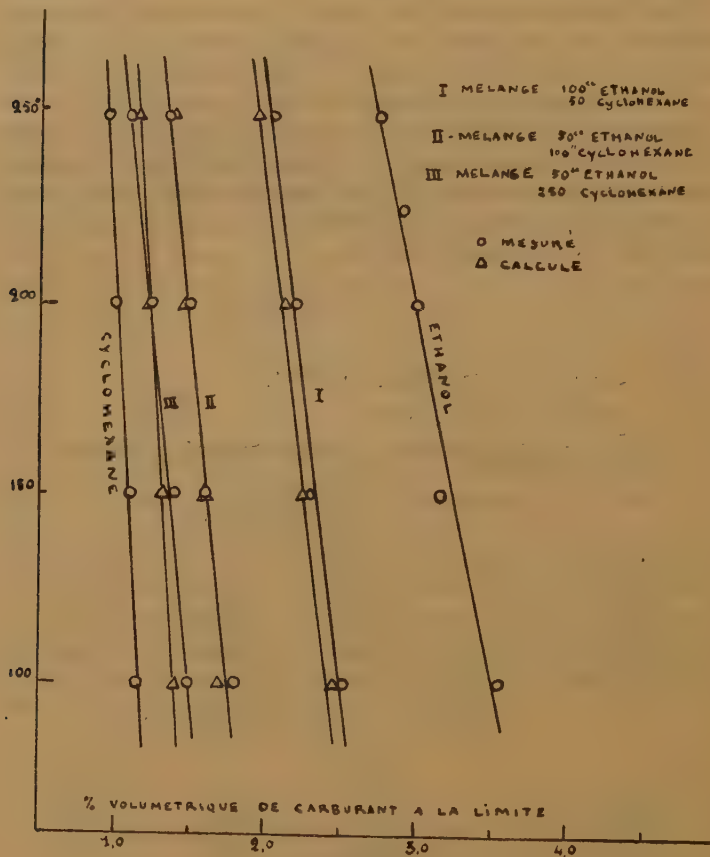


Fig. 11.

La variation totale des limites mesurées est pour l'intervalle de température considéré, de 19,6 p. 100 pour le mélange I, de 24,9 p. 100 pour le mélange II et de 26,6 p. 100 pour le mélange III, alors que pour les limites calculées la variation totale n'est respectivement que de 21,8 p. 100, 18,8 p. 100 et 18,5 p. 100.

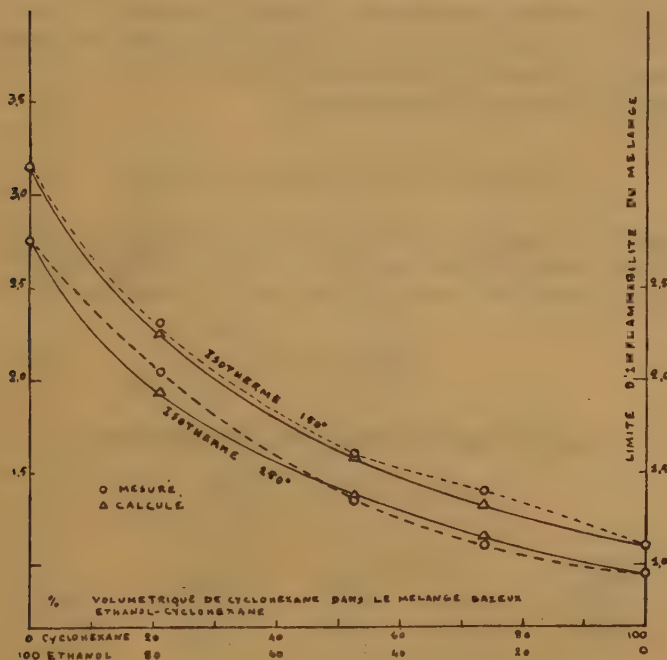


Fig. 12.

Le mélange I à forte teneur en alcool semble présenter des limites légèrement supérieures à celles qu'exigerait la loi, le mélange est moins combustible que ses constituants pris séparément. Au contraire le mélange II, comme d'ailleurs le mélange III, tendrait à devenir pratiquement plus combustible, à mesure que la température s'élève puisque à 250° nous notons un écart nettement négatif.

Ces résultats apparaissent d'ailleurs encore mieux sur le diagramme. Nous avons également donné une représentation graphique (fig. 12) des concentrations limites en fonction des concen-

trations respectives des deux carburants dans le mélange cyclohexane-alcool pris à l'état gazeux. Nous n'avons tracé que deux isothermes seulement, afin que la figure soit plus claire. On voit que les courbes ainsi obtenues s'écartent assez peu des courbes théoriques.

En résumé les limites d'inflammabilité des mélanges d'éthanol et de cyclohexane déterminées à diverses températures sont en accord avec la loi des mélanges de Le Chatelier. Ces mêmes mélanges présentent de plus une variation linéaire de leurs limites en fonction de la température.

II. Mélanges d'alcool éthylique et de benzène.

Nous donnerons les résultats concernant deux de ces mélanges. Il s'agit, encore ici, de benzène et d'alcool éthylique purs, les constantes ayant été données au chapitre II de la première partie.

TABLEAU IX.

Limites d'inflammabilité des mélanges éthanol-benzène.

Mélange I. { 50 cc. benzène. 20 cc. éthanol.			
t° C.	L_m	L_c	E p. 100.
100°	1,70	1,78	— 4,5
150°	1,60	1,63	— 1,8
200°	1,50	1,55	— 3,2
250°	1,35	1,45	— 6,9

Mélange II. { 20 cc. benzène. 50 cc. éthanol.			
t° C.	L_m	L_c	E p. 100.
100°	2,80	2,64	+ 6,0
150°	2,50	2,39	+ 4,6
200°	2,30	2,28	+ 0,9
250°	2,00	2,12	— 5,6

La variation totale des limites entre 100° et 250° est de 26,4 p. 100 pour le mélange I et de 28,6 p. 100 pour le mélange II; alors que la variation des limites calculées n'est que de 18,5 et 19,7 respectivement.

Pour les deux mélanges, l'écart avec la règle des mélanges n'excède pas 7 p. 100 dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire pour le mélange I à 250°. Ce même mélange possède des limites légèrement inférieures à celles calculées. L'écart, sans être impor-

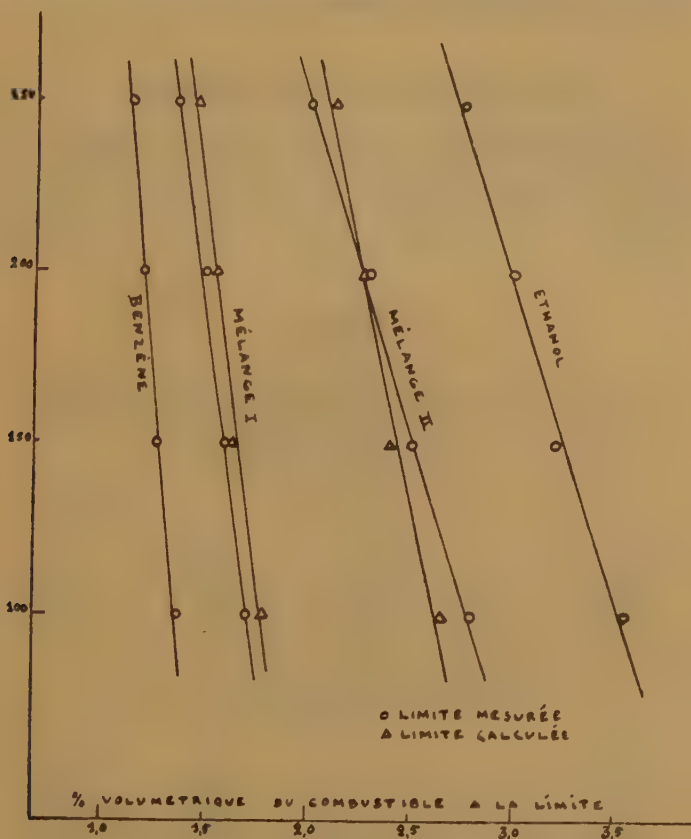


Fig. 13.

Limites d'inflammabilité des mélanges éthanol-benzène. Influence de la température.

tant, possède un signe constant dans tout l'intervalle de température étudié; il décroît en valeur absolue, passe par un minimum pour 150° et se met à croître pour les températures plus élevées. Ainsi il semble que le mélange soit plus facilement inflammable que les deux composants pris séparément.

Pour le mélange II, l'écart décroît constamment et passe du positif au négatif pour les températures supérieures à 200°. Ces différences apparaissent nettement sur le diagramme (fig. 13). Ici encore, la variation des limites du mélange en fonction de la température est également linéaire.

III. Mélanges de benzène et de cyclohexane.

L'étude de mélanges à base de cyclohexane et de benzène présente un certain intérêt, étant donné la présence de ces deux carbures dans un grand nombre d'essences. Le tableau suivant donne les résultats des déterminations faites sur deux mélanges différents.

TABLEAU X.

Limites d'inflammabilité des mélanges benzène-cyclohexane.

Mélange I. { 20 cc. cyclohexane. 50 cc. benzène.			
t° C.	L _m	L _c	E p. 100.
100°	1,33	1,33	0
150°	1,21	1,23	— 1,6
200°	1,12	1,16	— 3,5
250°	1,06	1,10	— 3,6

Mélange II. { 50 cc. cyclohexane. 50 cc. benzène.			
t° C.	L _m	L _c	E p. 100.
100°	1,23	1,26	— 2,4
150°	1,16	1,18	— 1,7
200°	1,11	1,10	+ 0,9
250°	1,06	1,04	+ 1,9

De l'examen de ce tableau il ressort que l'écart E pour le mélange riche en benzène a un signe constant dans tout l'intervalle de température considéré et croît en valeur absolue. Le mélange est plus inflammable que chacun des constituants pris séparément. Pour le mélange II le signe de l'écart passe du négatif au positif quand la température croît, néanmoins l'écart est faible.

La variation totale des limites entre 100° et 250° est de 20,3 p. 100 pour le mélange I et de 14,0 p. 100 seulement pour le mélange II, alors que celle des limites calculées est de 17,3 pour le premier mélange et de 17,4 pour le second.

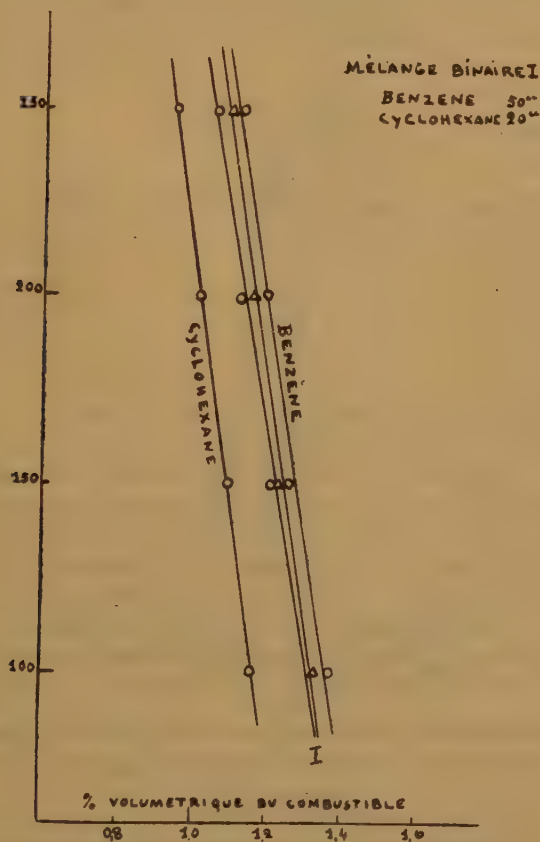


Fig. 14.

Limites d'inflammabilité des mélanges cyclohexane-benzène. Influence de la température.

Pour les deux mélanges le graphique montre que la variation des limites est linéaire pour tout l'intervalle de température étudié (fig. 14 et 15).

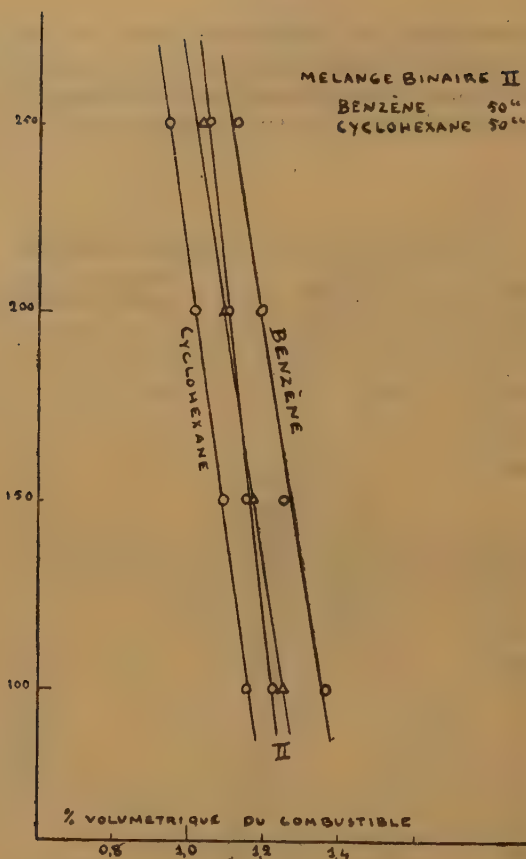


Fig. 15.

Limites d'inflammabilité des mélanges cyclohexane-benzène. Influence de la température.

CHAPITRE II.

LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DE MÉLANGES TERNAIRES DE VAPEURS.

Avant de passer à l'étude des essences et afin de nous rapprocher de mélanges ayant des compositions susceptibles d'être utilisées dans les moteurs nous avons étudié deux mélanges ternaires; ce sont les résultats qui les concernent que nous rapportons dans ce chapitre.

I. *Mélange ternaire éthanol-méthanol-benzène.*

Le mélange que nous avons étudié a été réalisé par addition de volumes égaux de ces trois corps. On trouvera dans le tableau suivant les résultats de nos mesures. On notera en particulier que c'est pour ce mélange que nous avons obtenu les plus grands écarts à la loi.

TABLEAU XI.

Limites d'inflammabilité du mélange benzène-éthanol-méthanol.

t° C.	L_m	L_c	E p. 100.
100°.....	3,40	3,09	+ 10,0
150°.....	3,10	2,81	+ 10,3
200°.....	2,75	2,67	+ 3,0
250°.....	2,45	2,49	— 1,6

Entre 100° et 200° l'écart E est positif, le mélange semble donc moins inflammable que ne le voudrait la loi. A 250° il est légèrement plus inflammable puisque l'écart devient négatif.

Remarquons également que la variation totale de la limite dans l'intervalle de température 100°-250° est de 27,9 p. 100, alors que la variation de la limite des constituants dans le même intervalle n'est que de 22,5 p. 100 pour l'éthanol, 18,1 p. 100 pour le méthanol et 17,5 p. 100 pour le benzène.

Il ressort également de l'examen du graphique que la variation de la limite en fonction de la température est linéaire.

II. *Mélange ternaire éthanol-benzène-cyclohexane.*

Ce ternaire a été obtenu par mélange des quantités suivantes de chacun des composants :

Benzène, 50 centimètres cubes;
Cyclohexane, 50 centimètres cubes;
Éthanol, 20 centimètres cubes.

Dans le tableau suivant se trouvent résumés les résultats de nos mesures.

TABLEAU XII.

Limite d'inflammabilité du mélange éthanol-benzène-cyclohexane.

° C.	L_m	L_c	Ep. 100.
100°	1,50	1,51	— 0,6
150°	1,45	1,40	+ 3,5
200°	1,35	1,31	+ 3,0
250°	1,20	1,23	— 2,4

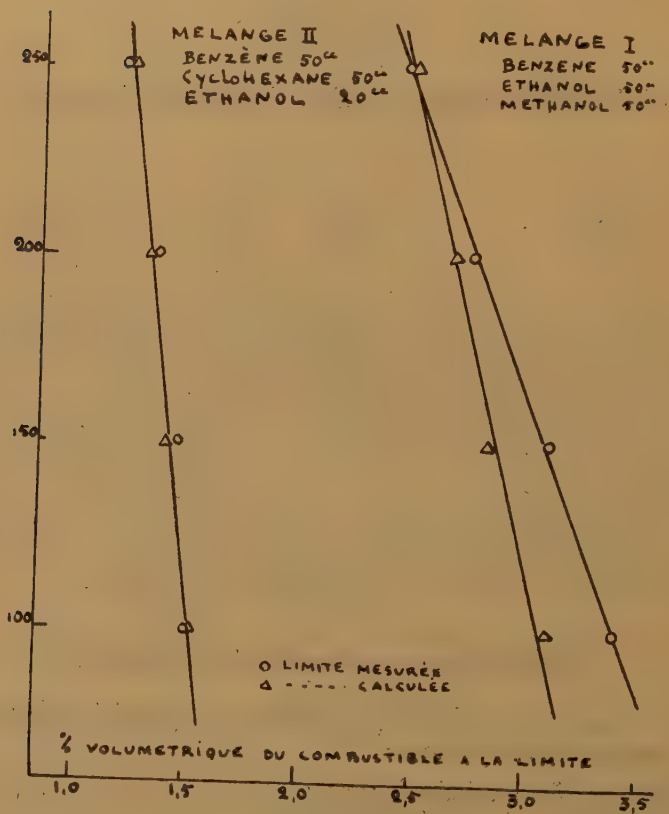


Fig. 16.

Limites d'inflammabilité de mélanges ternaires de vapeurs. Influence de la température.

On peut voir d'après le graphique que la variation de la limite est sensiblement linéaire dans l'intervalle de température étudié.

L'accord avec la loi des mélanges est très satisfaisant puisque, dans le cas le plus défectueux, l'écart noté ne dépasse pas 3,5 p. 100. La variation totale de la limite est de 20 p. 100 entre 100° et 250°, alors que celle de chacun des constituants est respectivement de 17,5 p. 100 pour le benzène, 22,5 p. 100 pour l'éthanol et 18,1 p. 100 pour le cyclohexane.

CHAPITRE III.

LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DES ESSENCES.

Après avoir étudié un certain nombre de corps purs et de mélanges simples et avoir montré qu'en général la variation des limites est une fonction linéaire de la température, nous avons pensé pouvoir aborder l'étude des mélanges complexes que sont les essences. L'Office national des Combustibles liquides avait mis à notre disposition un certain nombre d'échantillons de natures différentes dont nous donnerons les caractéristiques au cours de cet exposé.

I. *Essences benzolées.*

On sait l'intérêt que présente pour les moteurs à explosions l'addition d'une certaine proportion de benzol à l'essence; cette addition permet en effet d'obtenir un carburant pouvant supporter sans détoner un taux de compression plus élevé, d'où amélioration du rendement du moteur. Ainsi, en augmentant le taux de compression de 4 à 5, le rendement théorique est accru de 11 p. 100. On l'accroît d'environ 20 p. 100 en augmentant le taux de compression de 4 à 6. Outre cet avantage précieux, le benzol est produit en assez grande quantité par les cokeries de l'Est et du Nord, il doit voir sa production augmentée considérablement le jour où le débenzolage du gaz d'éclairage sera pratiqué dans toutes les usines importantes. Du point de vue purement national le benzol est donc très intéressant.

Nous avons jugé utile de déterminer les limites d'inflammabilité

d'un certain nombre d'essences benzolées. Nos mesures ont porté sur les trois échantillons d'essences suivants :

Échantillon n° 260.

Essence. 80 } $d_{18}^{18} = 0,750$. Nombre d'octane, 73.
Benzol . 20 }

Échantillon n° 262.

Essence. 60 } $d_{18}^{18} = 0,779$. Nombre d'octane, 82.
Benzol . 40 }

Échantillon n° 263.

Essence. 40 } $d_{18}^{18} = 0,806$. Nombre d'octane, 93.
Benzol . 60 }

Le tableau suivant donne les limites inférieures relatives à ces essences, exprimées en centimètres cubes d'essence vaporisés dans 100 litres du mélange total pris à la température de l'expérience.

TABLEAU XIII.

Limites d'inflammabilité des essences benzolées.

t° C.	ESSENCE N° 260.	N° 262.	N° 263.
100°.....	4,35	4,15	3,95
150°.....	3,55	3,45	3,35
200°.....	3,00	2,95	2,75
250°.....	2,55	2,40	2,25

Les courbes ci-jointes (fig. 17) traduisent graphiquement ces résultats. Les trois essences se classent d'après leur teneur en benzol. Pour l'échantillon n° 260, c'est-à-dire à faible teneur en benzol, la concentration limite à 100° a une valeur plus forte que ne l'exigerait une variation linéaire, par contre entre 150° et 250° la variation apparaît à peu près linéaire.

Le mélange n° 262 présente également une valeur de la limite inférieure à 100° un peu élevée, mais néanmoins la différence est moins accusée que pour le mélange précédent.

Quant au mélange n° 263, la variation de la limite peut nettement être assimilée à une droite dans tout l'intervalle de température étudié. Les mélanges à forte teneur en benzol semblent donc présenter aux températures peu élevées une aptitude plus grande à l'inflammation.

On remarquera que l'addition de benzol à l'essence diminue nettement la valeur de la limite inférieure, puisque celle-ci, à 100° par exemple, passe de 4,35 à 3,95 quand la proportion de benzol croît de 20 p. 100 à 60 p. 100.

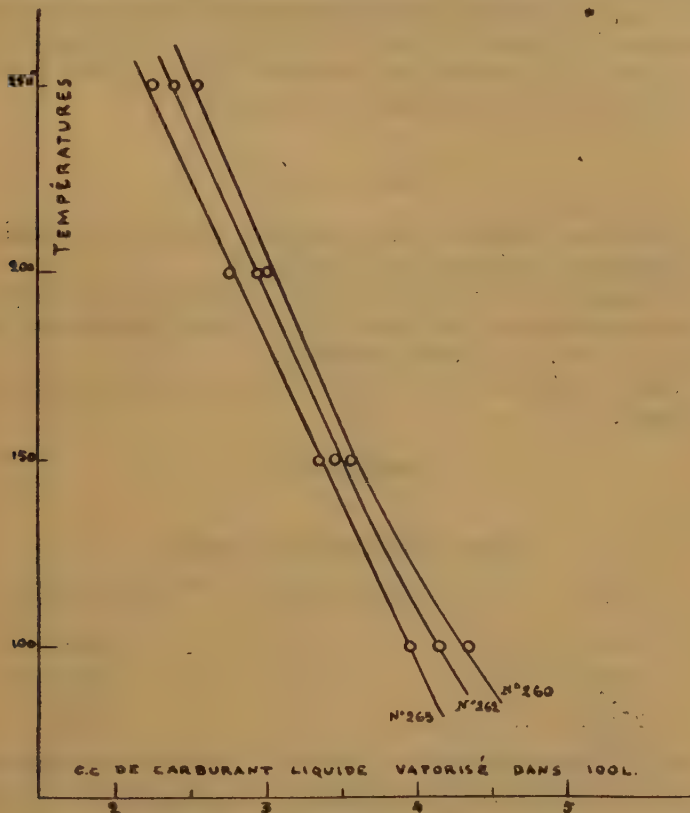


Fig. 17.

Influence de la température sur les limites d'inflammabilité des mélanges essence-benzol.

On sait que la vapeur de benzol est très lourde, aussi son mélange à l'air se fait-il moins bien que celui de l'essence de pétrole. Nous avons noté cet inconvénient avec les mélanges riches en benzol comme le mélange n° 262 et surtout le mélange n° 263, en particulier à 100°; à température supérieure cet inconvénient disparaît. A 100° en effet, nous avons éprouvé, au début de nos

mesures, certaines difficultés pour obtenir un mélange gazeux homogène. Un brassage énergique et prolongé nous a permis néanmoins d'obtenir des mélanges donnant une propagation régulière de la flamme, ce qui semble indiquer l'homogénéité suffisante du mélange carburé. La coloration des flammes de ces essences à la limite n'a rien de très spécial; les flammes sont d'un bleu très sombre d'une luminosité d'ailleurs faible, et qui décroît avec la concentration en carburant.

II. Essences diverses.

Nous allons donner les résultats relatifs à deux essences d'indice d'octane élevé, mais de types différents.

L'échantillon n° 191 est une essence aviation éthylée type « Service des Poudres » et l'échantillon n° 259 un mélange essence-alcool à 25 p. 100 d'alcool éthylique.

Voici les résultats de nos mesures résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU XIV.

Limites d'inflammabilité d'essences.

t° C.	ESSENCE n° 191 $d_4^{20} = 0,725$.	ESSENCE n° 259 $d_4^{20} = 0,733$.
	Nombre d'octane : 80.	Nombre d'octane : 91.
100°	4,55	4,85
150°	3,80	4,15
200°	3,15	3,50
250°	2,55	2,75

Pour l'essence éthylée, la variation de la limite inférieure est une fonction linéaire dans l'intervalle de température étudié. Il en est de même pour le mélange essence-alcool.

En particulier pour ce dernier, on remarquera les valeurs élevées obtenues; l'addition de fortes proportions d'alcool fait donc croître très nettement la limite de l'essence. Il fallait s'y attendre après ce que nous avons établi précédemment, en particulier dans le cas des mélanges alcool-cyclohexane.

Il ne faudrait cependant pas en conclure que la présence d'alcool dans l'essence présenterait du fait de l'élévation de la limite inférieure quelques inconvénients, puisqu'on sait par ailleurs

que les mélanges alcool-essence possèdent de remarquables propriétés. Alors que l'alcool éthylique bout aux environs de 80° , dans les mélanges alcool-essence, l'alcool passe à la distillation à 70° , avec une fraction plus ou moins grande d'essence; loin d'être un inconvénient, la présence d'alcool permet de rendre le

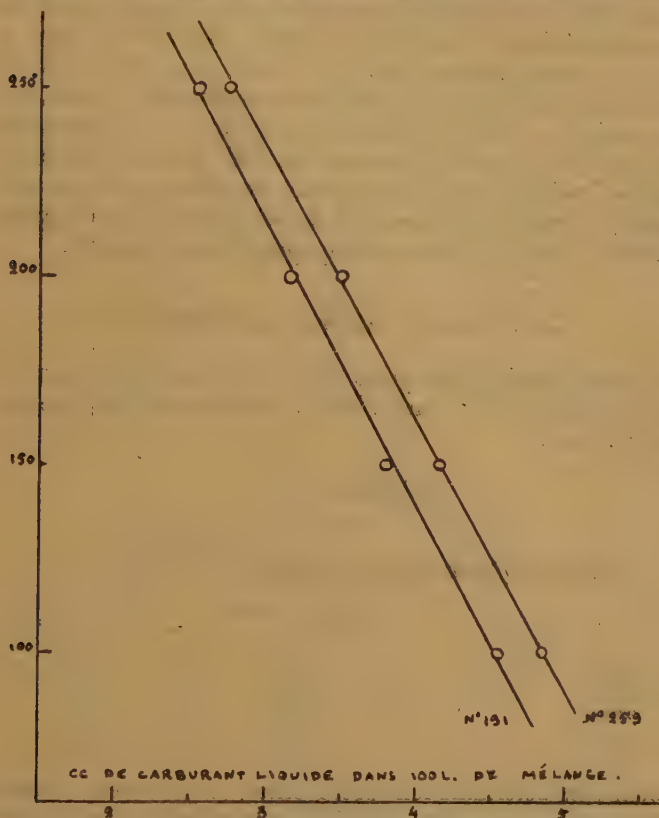


Fig. 18.

Influence de la température sur les limites d'inflammabilité des essences.

combustible employé plus volatil que ses constituants. C'est ainsi qu'en 1923, avec un mélange à 70 p. 100 d'alcool, M. Dumanois avait montré qu'on pouvait remplacer l'essence par du pétrole lampant et obtenir dans les moteurs usuels un fonctionnement tout à fait satisfaisant. On connaît d'autre part les propriétés anti-

détonantes de l'alcool, c'est ce que montre par ailleurs le nombre d'octane important du mélange à 25 p. 100 d'alcool. Au sujet du nombre d'octane des essences, M. Dumanois faisait récemment remarquer que « s'il est indispensable d'employer dans des moteurs fortement comprimés un combustible ayant un nombre d'octane élevé, de l'ordre de grandeur de 80, il peut ne pas être sans inconvénient d'employer le même combustible dans un moteur à faible compression. Il ne faut pas oublier en effet qu'augmenter le nombre d'octane d'un combustible revient, dans une certaine mesure, à diminuer la rapidité de la combustion, ainsi que l'ont montré les travaux de MM. Aubert, Duchêne et Pignot, ce qui, lorsque le phénomène de détonation n'est pas à craindre, entraîne une diminution du rendement et une augmentation de la température des soupapes d'échappement ».

III. Essences « Tourisme » commerciales.

Nos déterminations ont porté sur deux essences du commerce, l'essence « Esso » et l'essence « Azur ». Voici les résultats que nous avons obtenus.

TABLEAU XV.

Limites d'inflammabilité des essences « Azur » et « Esso ».

t° C.	Esso $d_4^{15} = 0,741$.	Azur $d_4^{15} = 0,756$.
	N. d'octane : 78,5.	N. d'octane : 80.
100°	4,55	4,60
150°	3,70	3,80
200°	3,00	3,15
250°	2,50	2,55

Comme les déterminations précédentes, ces mesures se rapportent à la limite inférieure exprimée en centimètres cubes d'essence vaporisés dans 100 litres du mélange total pris à la température de l'expérience. L'examen du graphique (fig. 17) montre que la variation n'est pas linéaire dans le cas de l'« Esso », on note en particulier un relèvement notable de la courbe à partir de 150°.

Pour l'essence « Azur », la courbe présente un léger changement de courbure vers 150°, néanmoins la variation entre 150° et 250° est nettement assimilable à une fonction linéaire de la tempé-

rature. Au point de vue de la variation de la limite, cette essence se rapprocherait de l'essence aviation éthylée étudiée au paragraphe II de ce chapitre.

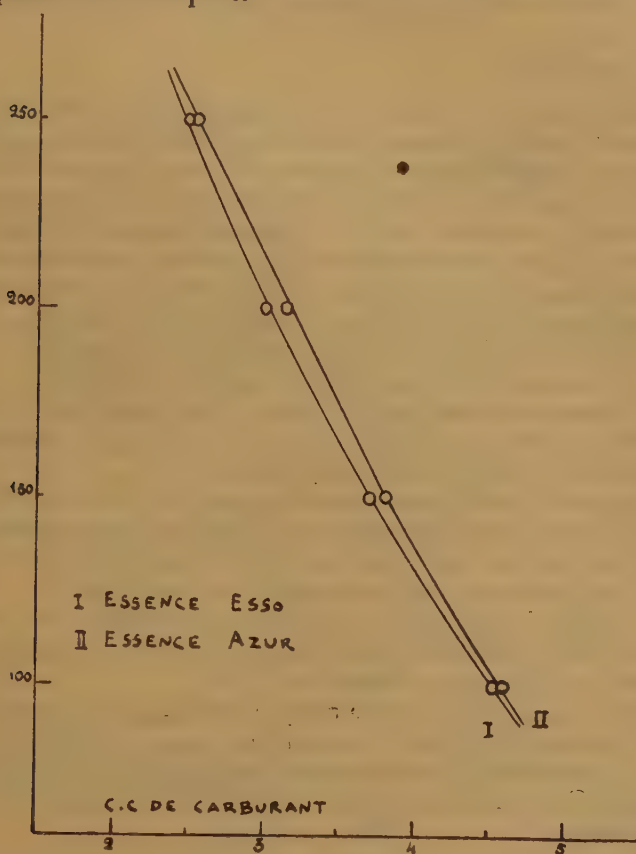


Fig. 19.
Influence de la température sur les limites d'inflammabilité des essences Esso et Azur.

Conclusions.

I. Au cours des recherches faisant l'objet de ce mémoire, nous avons déterminé à diverses températures les limites d'inflammabilité dans l'air des vapeurs combustibles suivantes :

1° Carbures paraffiniques : iso-pentane pur de synthèse, hexane, heptane et octane du pétrole;

- 2° Carbures aromatiques : benzène et toluène;
- 3° Carbures cyclaniques : cyclohexane et cyclohexène purs;
- 4° Alcools méthylique, éthylique et propylique (limite inférieure seulement);
- 5° Acétone.

Pour tous ces corps nous avons montré que *la variation des limites en fonction de la température est une fonction linéaire* dans l'intervalle de température où l'influence de l'oxydation lente ne se fait pas trop sentir. White avait montré que les limites des gaz combustibles suivaient une loi linéaire, nos déterminations permettent de conclure à la généralité de cette loi et de l'étendre aux vapeurs. Nous avons également déterminé l'aire de combustibilité des mélanges d'alcool éthylique et d'eau à la température de 150°, et montré en particulier qu'un mélange à 80,5 p. 100 d'eau était encore susceptible de donner la propagation de la flamme.

II. Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons donné les limites d'inflammabilité à diverses températures de mélanges binaires et ternaires de carburants purs.

Nous avons montré en particulier que pour ces mélanges l'accord avec la règle de Le Chatelier est bon, puisque les écarts ne dépassent pas 7 p. 100 dans le cas de mélanges binaires et 10 p. 100, pour les ternaires et ceci quelle que soit la température.

Ces déterminations nous ont permis en particulier de constater que la variation des limites de mélanges, en fonction de la température, est également linéaire.

Nous avons fait suivre ces études de déterminations relatives à des essences de types très divers, et nous avons pu constater que dans la majorité des cas les essences, mélanges complexes, donnent également une variation linéaire de leurs limites en fonction de la température.

Index bibliographique.

Les nombres placés entre parenthèses dans le texte renvoient aux numéros de cet index.

- (1) BUNTE et ROSKOWSKI. — *J. Gasbel.* (1890), 491, 524, 535, 553.
- (2) ROSKOWSKI. — *Zts. physik. Chem.* 7 (1891), 485.
- (3) LE CHATELIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 19 (1898), 483.
- (4) LE CHATELIER et BOUDOUARD. — *C. R.*, 126 (1898), 1344.

- (5) TAFFANEL et LE FLOCH. — *C. R.*, **157** (1913), 595.
- (6) MASON et WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, **113** (1918), 45.
- (7) BURREL et ROBERTSON. — *U. S. Bureau of Mines. Techn. Paper*, **121** (1916)
- (8) WHITE. — *J. Chem. Soc.*, **121** (1922), 1688.
- (9) BERL et FISCHER. — *Z. Elektrochemie*, **30** (1924), 29.
- (10) WHITE. — *J. Chem. Soc.*, **127** (1925), 672.
- (11) YANNAQUIS. — *Ann. Comb. Liq.*, **4** (1929), 303 et 5 (1930), 175.
- (12) BOUSSU. — *C. R.*, **175** (1922), 30.
- (13) PRETTRE. — Thèse, Paris, 1931.
- (14) DUMANOIS. — *Revue Pétrolifère* (11 octobre 1931).
- (15) HENRY. — Thèse Doctorat d'Université, Paris (1927). *Bull. Soc. Chim.*, **23** (1923), 412.
- (16) FOURNIER. — *Bull. Soc. Chim.*, **35** (1906), 621.
- (17) PIGNOT. — Thèse, Paris (1926).
- (18) WHITE. — *J. Chem. Soc.*, **121** (1922), 1244.
- (19) PRETTRE. — *Ann. Comb. Liq.*, **4** (1929), 699.
- (20) TANAKA et NAGAY. — *Proc. Imp. Acad.*, Tokyo, **4** (1928), 154.
- (21) WHEELER. — Résultats inédits, voir COWARD et JONES. *U. S. Department of Commerce, Bureau of Mines Bull.*, **279** (1931).
- (22) LE CHATELIER et BOUDOUARD. — *C. R.*, **126** (1898), 1510.
- (23) JONES et KLICK. — *Ind. and Eng. Chem.*, **21** (1929), 791.
- (24) LOUIS. — *Ann. Comb. Liq.*, **4** (1929), 183.
- (25) LE CHATELIER. — *Ann. des Mines*, **19** (1891), 388.
- (26) COWARD, CARPENTIER et PAYMAN. — *J. Chem. Soc.*, **115** (1919), 27.
- (27) WHITE. — *J. Chem. Soc.*, **127** (1928), 48.
- (28) TANAKA, NAGAYA et AKIYAMA. — *Rep. Aeronaut. Res. Inst.*, Tokyo, Imp. Univers., **2** (1927), 235.

Table des matières.

INTRODUCTION.	7
I. Définition et historique.....	7
II. Plan du mémoire.....	14
PREMIÈRE PARTIE.	
LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DE MÉLANGES D'UNE VAPEUR COMBUSTIBLE ET D'AIR. . .	15
CHAPITRE I. — Méthode et appareil.	15
CHAPITRE II. — Préparation des carburants ayant servi aux déterminations	20
CHAPITRE III. — Limites d'inflammabilité des corps purs suivants :	
I. Iso-pentane.	23
II. Carbures paraffiniques normaux issus du pétrole.....	27
III. Carbures aromatiques : benzène et toluène.....	29
IV. Carbures cyclaniques : cyclohexane et cyclohexène.....	32
V. Les alcools : méthanol, éthanol et propanol.....	34
VI. L'acétone	37

CHAPITRE IV. — Influence de la vapeur d'eau sur les limites d'inflammabilité de l'alcool. Extinction de flammes.....	39
--	----

DEUXIÈME PARTIE.

LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DE MÉLANGES DE PLUSIEURS VAPEURS COMBUSTIBLES ET D'AIR.....	43
INTRODUCTION. — Loi de Le Chatelier.....	43
CHAPITRE I. — Limites d'inflammabilité de mélanges binaires de vapeurs.....	45
I. Mélanges alcool éthylique-cyclohexane.....	45
II. Mélanges alcool éthylique-benzène.....	48
III. Mélanges benzène-cyclohexane.....	50
CHAPITRE II. — Limites d'inflammabilité de mélanges ternaires.....	52
I. Mélange éthanol-méthanol-benzène.....	53
II. Mélange éthanol-benzène-cyclohexane.....	53
CHAPITRE III. — Limites d'inflammabilité des essences.....	55
I. Essences benzolées.....	55
II. Essences diverses.....	58
III. Essences « tourisme » commerciales.....	60
CONCLUSIONS.	61
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	62
TABLE DES MATIÈRES	63

DEUXIÈME THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

ÉTUDE COMPARÉE DES MENTHYLAMINES.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 29 octobre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé : R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 30 octobre 1934.

Le Recteur de l'Académie

Président du Conseil de l'Université,

Signé : L. BRUNTZ.

